

Ninja Kajas

UUDENTYYPPINEN METALLIKONTAKTI III–V-PUOLIJOHDEAURINKOKENNOJEN HYÖTYSUHTEEN PARANTAMISEKSI

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Minnamari Vippola
Marianna Raappana
Marraskuu 2019

TIIVISTELMÄ

Ninja Kajas: Uudentyyppinen metallikontakti III–V-puolijohdeaurinkokennojen hyötysuhteen parantamiseksi
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Marraskuu 2019

Puolijohdeaurinkokennot ovat toistaiseksi lupaavin menetelmä tuottaa sähkövirtaa aurinkoenergian avulla. Suurin hyötysuhde on saavutettu III–V-puolijohteista valmistetulla moniliitoskennolla keskitetyn auringonvalon avulla. Hyötysuhdetta heikentää kuitenkin aurinkokennon metallisen etukontaktin varjostusefekti, sillä se aiheuttaa aurinkokennolle saapuvan valon takaisinheijastumista.

Tässä diplomityössä valmistettiin moniliitosaurinkokennon etukontakti uudella tavalla siten, että merkittävä osuus kontaktin pinta-alasta siirrettiin kennon aktiivisen osan eli mesarakenteen ulkopuolelle varjostusefektin pienentämiseksi. Etukontaktin muotoilu tehtiin kolmelle rinnakkaiselle näytteelle, joihin valmistettiin mesarakenteet. Rakenteiden reunoille kasvatettiin eristekerros reunan yli kulkevien johtimien alle kennokomponenttien oikosulun estämiseksi. Eristeen rakenteeksi valikoitui yhdistelmä piidioksidia (300 nm) ja piinitridiä (300 nm). Mesarakenteen päälle jätetyn eristeen leveys mesarakenteen reunalta oli joko 5 µm, 10 µm tai 20 µm. Kontaktien metallointi sekä heijastuksenestopinnoite tehtiin elektronisuihkuhöyrystyksellä. Valmiit kennokomponentit eroteltiin toisistaan ja niiden toimintaa karakterisoitiin virta-jännitemittausten avulla.

Eristeen leveyden ollessa 10 µm tai 20 µm, parhaiden kennojen oikosulkuvirrat ja tyhjäkäyntijännitteet ylsivät lähes referenssikennon tasolle, täyterointien ja hyötysuhteiden jäädessä kuitenkin alhaisemmiksi. Kennojen toiminta viittasi mahdolliseen ongelmaan takakontaktissa, jossa havaittiin heikko adheesio prosessin öljyjäämistä johtuen. Takakontaktin johtavuutta lisättiin liittämällä kennot johtavaan alustaan, mikä paransi kennojen toimintaa. Eristeen leveyden ollessa puolestaan 5 µm, kennojen virta-jännitekäyttäytyminen viittasi oikosulkuun. Tämä on todennäköisesti seurausta eristävän alueen epäonnistuneesta kohdistamisesta mesarakenteen suhteen. Täten voidaan todeta, että 5 µm:n erotus mesarakenteen ja eristekuvion välillä on liian pieni.

Pienentämällä kennoa varjostavaa osuutta poistamalla tarpeeton eristekerros mesarakenteen päältä, hyötysuhdetta voitaisiin parantaa edelleen. Poistoa kokeiltiin sekä kuiva-että märkäetsaamalla. Kuivaetsaus irrotti etukontaktin metallit ja myös märkäetsaus heikensi merkittävästi kennon toimintaa verrattaessa etsaamattomiin näytteisiin. Sopiva etsausresepti vaatii siten vielä jatkotutkimuksia. Lisäksi tulevaisuudessa prosessia on suositeltavaa muuttaa siten, että takametalli höyrytetään jo prosessin aikaisemmassa vaiheessa adheesio-ongelman välttämiseksi ja eristeen leveys tulisi olla vähintään 10 µm kennojen toiminnan takaamiseksi. Työn lopputuloksena voidaan todeta, että tutkitulla menetelmällä on mahdollista valmistaa toimivia aurinkokennoja.

Avainsanat: metallikontakti, aurinkokenno, III–V-puolijohde, korkean hyötysuhteen aurinkokenno, CPV

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Ninja Kajas: Novel front contact grid design for III–V-semiconductor solar cells – enhancing the conversion efficiency
Master of Science Thesis
Tampere University
Materials Science and Engineering
November 2019

Semiconductor solar cells are the most promising technique for generating current from solar energy. The best conversion efficiency has been achieved with a III–V semiconductor based multijunction solar cell under concentrated sunlight. However, the shadowing effect caused by the front contact grid decreases the conversion efficiency since the sunlight reflects back at the contact sites.

The aim of this thesis was to decrease the shadowing effect by fabricating a novel front contact grid for multijunction solar cells. The busbar of the grid was placed outside the mesa structure, i.e., the active area of the solar cell. Mesa structures were fabricated on three parallel samples. Due to changes regarding the grid design, a dielectric layer was deposited between the mesa structure and the metal contact grid in order to avoid short circuit. Sufficient composition of the dielectric layer was studied resulting in a structure consisting of 300 nm of SiO₂ and 300 nm of SiN_x. The offset of the dielectric layer on top of the mesastructure was either 5 µm, 10 µm, or 20 µm. Metal contacts and antireflective coating were deposited by electron beam evaporation, and the solar cell components were then separated from each other. The performance of the solar cells was characterized by current-voltage measurements.

Open circuit voltage and short circuit current values of the cells with the offset of 10 µm and 20 µm reached nearly the level of the reference sample. However, the fill factor and conversion efficiency values were still lower than expected. The performance of the cells indicated that the back contact was of inferior quality, resulting from poor adhesion due to oil remains. When the conductivity was enhanced by bonding the cell components on a submount, the cell performance was improved. The cells with the offset of 5 µm were short circuited. This implies that the alignment of the dielectric structure on top of the mesa structure was not successful. It can therefore be stated, that the offset of 5 µm is too small.

In order to further enhance the conversion efficiency, the shadowing effect could be reduced by removing the extra dielectric on top of the mesa structure. For this, both dry etching and wet etching methods were studied. Dry etching damaged the metal grid, while the performance of the wet etched cells was very poor compared to the cells without the etching step. In the future, a closer examination of the etching recipe is required. In addition, it is recommended that the back contact metal is deposited at the early stage of the fabrication in order to avoid the problem with adhesion. The offset between the dielectric pattern and the edge of the mesa structure should be at least 10 µm to preserve the electric performance of the cells. As a conclusion of the thesis it can be stated that the studied concept is suitable for solar cell fabrication.

Keywords: metal contact, solar cell, III–V semiconductor, high-efficiency solar cell, CPV

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen Yliopistolla Optoelektroniikan tutkimuskeskuksessa (ORC). Taloudellisesti työn ovat mahdollistaneet Euroopan tutkimusneuvoston (ERC) Advanced Grant-rahoituksen projekti (AMETIST #695116), johon työ kuuluu, sekä Fortumin säätiö.

Haluan kiittää professori Mircea Guinaa mahdollisuudesta työskennellä ORC:llä, sekä diplomityöni ohjaajaa ja tarkistajaa, Marianna Raappanaa erinomaisesta ja kärsivällisestä avusta kaikissa työhön liittyvissä asioissa. Toista tarkastajaani, Minnamari Vippolaa, kiitän lämpimästi asiantuntevasta näkökulmasta ja ystävällisestä yhteistyöstä. Lisäksi haluan osoittaa kiitoksen työtäni, oppimistani ja viihtymistäni ORC:llä tukeneille työkavereille, Ville Polojärvelle ja Timo Aholle, kuten myös kaikille muillekin ORC:n työyhteisön jäsenille. Arvostan koko aurinkokennotiimin työpanosta ja apua tämän diplomityön toteuttamisessa.

Opiskeluaikani laatuun huomattavasti vaikuttava tekijä ovat olleet mahtavat opiskelukaverit, joiden tuella ja kannustuksella opiskelukokemus on ollut parempi, kuin olisin ikinä uskaltanut toivoa. Kiitos teille kaikille, joiden kanssa olen saanut jakaa tämän ajan.

Suurin kiitos kuuluu perheelleni, vanhemmilleni ja veljelleni, joiden usko ja kannustus ei ole loppunut koskaan. Sen ansiosta olen uskaltanut toteuttaa unelmiani. Lopuksi erityiskiitos puolisololleni Sampelle ja pojalleni Alexille, jotka tuellaan ja olemassaolollaan muistuttavat, mikä on kaikkein tärkeintä.

Tampereella, 23.11.2019

Ninja Kajas

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. PUOLIJOHDEAURINKOKENNOJEN PERUSTEET.....	3
2.1 Kvanttimekaniikasta	3
2.2 Puolijohteiden ominaisuudet.....	4
2.3 Valon ja puolijohteen vuorovaikutus	7
2.4 Aurinkokennon toimintaperiaate	8
2.5 Aurinkokennon tehohäviöt	10
3. MONILIITOSAURINKOKENNO	13
3.1 Moniliitosaurinkokennon rakenne	14
3.2 Keskitetty moniliitosaurinkokenno	18
4. ETUKONTAKTI	21
4.1 Etukontaktin vaikutus hyötysuhteeseen	21
4.2 Etukontaktin kuviointi	25
5. KOKEELLINEN OSUUS	28
5.1 Tutkittavan konseptin kuvaus	28
5.2 Työmenetelmät	29
5.2.1 Fotolitografia	29
5.2.2 Etsaus	31
5.2.3 Metallointi	35
5.2.4 Dielektrikerroksen valmistus	36
5.2.5 Heijastuksenestopinnoitteen valmistus	36
5.3 Työvaiheet.....	37
5.4 Karakterisointi	40
5.4.1 Virta-jännitemittaukset	40
5.4.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.....	43
6. TULOSTEN TARKASTELU	46
6.1 Eristekerroksen tutkimus.....	46
6.2 Aurinkokennojen prosessointi.....	47
6.3 Virta-jännitemittaukset	52
7. YHTEENVETO	57
LÄHTEET	59

LYHENTEET JA MERKINNÄT

III–V	Ryhmiä III ja V alkuaineet
II–IV	Ryhmiä II ja IV alkuaineet
μm	Mikrometri
nm	Nanometri
ARC	Engl. antireflection coating, heijastuksenestopinnoite
BSE	Engl. backscattered electron, takaisinsironnut elektroni
CPV	Engl. concentrator photovoltaics, keskitetty aurinkokenno
eV	Elektronivoltti
FF	Täytekerroin
ICP	Induktiivisesti kytketty plasma
MBE	Molekyylisuihkuepitaaksia
n	Negatiivinen seostustyyppi
p	Positiivinen seostustyyppi
PECVD	Engl. plasma enhanced chemical vapour deposition, eräs kemiallinen kaasufaasipinnoitusmenetelmä
RIE	Reaktiivinen kaasuetsaus
SE	Sekundäärielektroni
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
V	Voltti
X	Keskityskerroin
X-ray	Röntgensäde
ρ_c	Materiaalin ominainen kontaktiresistanssi
ρ	Resistiivisyys
η	Hyötysuhde
A_j	Johtimen poikkipinta-ala
A_{kenno}	Kennon pinta-ala
$A_{metalli}$	Metallikontaktin pinta-ala
a	Hilavakio
$\alpha(E_g)$	Optinen absorptiokerroin
c	Valon nopeus tyhjiössä
d	Liitoksen paksuus
E_g	Energiavyöaukko
h	Planckin vakio
$I-V$	Virta-jännite
I_{mp}	Maksimitehoa vastaava virran arvo
I_{sc}	Oikosulkuvirta
J_{mp}	Virrantiheys
l	Johtimen pituus
L	Varauksenkuljettajan diffuusiomatka
L_s	Sormien pituus
$p_{emitteri}$	Emitterikerroksen aiheuttama häviö
$p_{kontakt}$	Kontaktiresistanssin metallin ja puolijohteen välillä aiheuttama häviö
P_{MAX}	Maksimitehopiste
$\rho_{metalli}$	Metalliosien sarjaresistanssin aiheuttama häviö
$\rho_{varjostus}$	Varjostuksen aiheuttama häviö
R_e	Emittoivan kerroksen pintaresistanssi
R_m	Sormien pintaresistanssi
R_s	Sarjaresistanssi
R_{sh}	Rinnakkaisresistanssi

S	Kahden sormen välinen etäisyys
v	Nopeus
V_{mp}	Jännite maksimitehopisteessä
V_{OC}	Tyhjäkäyntijännite
W_F	Sormen leveys

.

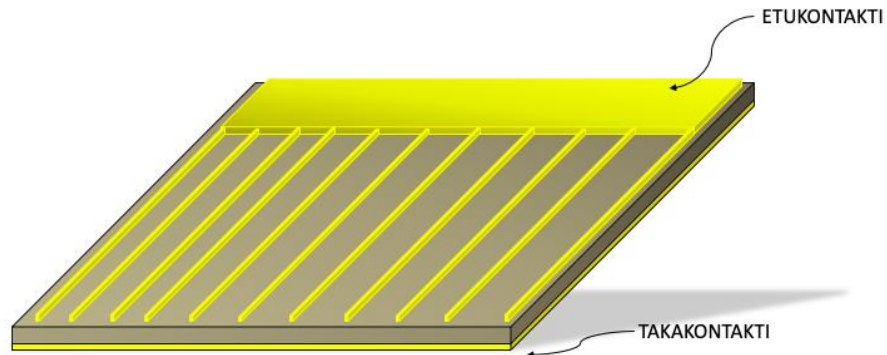
1. JOHDANTO

Fossiilisten polttoaineiden väistämätön ehtyminen ja niiden negatiiviset vaikutukset ympäristöön ovat suurimpia haasteita, joita ihmiskunta on viime vuosikymmeninä kohdannut. Kansainvälisen energiajärjestön mukaan [1] maailman energiankulutus kasvoi vuonna 2018 2,3 %, joka on eniten kuluvalle vuosikymmenellä. Tuoreen tutkimusraportin [2] mukaan tulevina vuosina energiankulutuksemme kasvaa 20-30 % vuoteen 2040 mennessä väestö- ja talouskasvun vuoksi. Ilman kunnianhimoisia ilmastopoliittisia tavoitteita tähän kasvavaan tarpeeseen vastaavat suurimmilta osin fossiiliset polttoaineet, jolloin hiilidioksidipäästöjen määrä kasvaa edelleen. Ympäristöystävällisten energianlähteiden osuus energian kokonaistuotannosta tulisi olla nykyistä huomattavasti suurempi.

Uusiutuvista energianlähteistä aurinkoenergialla on todella suuri potentiaali, sillä tunnin aikana auringosta maan pinnalle saapuva energia $4,3 \times 10^{11}$ GJ vastaa maapallon yhden vuoden energiantarvetta [3]. Osa aurinkoenergiasta voidaan hyödyntää aurinkovoiman avulla, joka onkin uusiutuvista energianlähteistä nopeimmin kasvava [1]. Auringon säteilyn muuntaminen sähköksi tehdään aurinkokennojen avulla, joita on kehitetty useita erityyppisiä. Aurinkokennon materiaali voi olla esimerkiksi piitä, orgaanista ainetta tai yhdistepuolijohdetta. Kaikkien kennotyyppien tutkimuksessa päämääränä on kehittää hyötysuhdetta entistä paremmaksi materiaali- ja valmistuskustannukset huomioonottaen. Tässä diplomityössä tutkimuksen kohteena ovat ryhmien III ja V alkuaineista valmistetut yhdistepuolijohteet, joiden rakenteessa puolijohdeliitoksia on useita, eli ne ovat niin kutsuttuja moniliitoskennoja. Tällaisia kennoja käytetään avaruuden sovelluksissa sekä CPV-kennoissa (engl. *concentrated photovoltaics*), joissa auringonvaloa keskitetään aurinkokennoon säteilyintensiteetin kasvattamiseksi, sillä intensiteetin kasvu parantaa huomattavasti kennon tuottamaa virtaa ja siten hyötysuhdetta. Korkein hyötysuhde tähän mennessä eli 47,1% [4] onkin saavutettu juuri keskitetyn III–V-yhdistepuolijohteisiin pohjautuvan moniliitoskennon avulla.

Aurinkokennojen hyötysuhteen parantamiseksi on minimoitava kennon rakenteessa tapahtuvia häviöitä. Etupinnan metallikontaktin merkitys on aurinkokennon hyötysuhteen kannalta merkittävä, sillä kuvioinnin metalliset johtimet aiheuttavat varjostusefektin kennon pintaan vähentäen absorboituvien fotonien määrää. Kuvassa 1 on esitetty aurinkokennon tyypilliset etu- ja takakontaktit. Varjostusefektin lisäksi etukontaktin

muotoilu vaikuttaa tehohäviöihin, joita syntyy virran kulkiessa puolijohdemateriaalissa, metallijohtimissa sekä puolijohteen ja metallin liitoskohtien yli [5]. Näiden tekijöiden optimointi on keskeistä, kun aurinkokennon hyötysuhdetta halutaan parantaa.



Kuva 1 Kaaviokuva puolijohdepohjaisen aurinkokennon perinteisestä etukontaktista.

Tässä diplomityössä tutkimuksen tavoitteena on selvittää, voidaanko osa etukontaktista valmistaa aurinkokennon aktiivisen osuuden viereen. Tällainen ratkaisu vähentää varjostusefektiä lisäämättä muiden häviömekanismien osuutta. Kirjallisuudesta löytyi useita simulointeja [6],[7],[8] aiheesta, mutta tässä työssä ollaan kiinnostuneita käytännön prosessoinnista. Konseptin toimivuutta arvioidaan valmistamalla prototyyppi-aurinkokennoja ja karakterisoimalla niiden sähköistä toimintaa.

Tämän työn luvussa 2 perehdytään teoriaan puolijohdeaurinkokennojen toiminnan taustalla. Luvuissa 3 ja 4 syvennytään tarkemmin moniliitosaurinkokennoihin ja etukontaktin ominaisuuksiin. Kokeellisessa osuudessa luvussa 5 kerrotaan työssä hyödynnettävistä laitteista ja karakterisoinnista sekä esitellään työn konsepti. Saavutetut tulokset käydään läpi luvussa 6 ja pohditaan samalla niiden merkitystä. Lopulta, luvussa 7, kerrataan yhteenvedossa tutkimustyön pääkohdat.

2. PUOLIJOHDEAURINKOKENNOJEN PERUSTEET

Klassisen mekaniikan avulla voidaan mallintaa hyvinkin tarkasti suurten kappaleiden, kuten planeettojen, liikkeitä. Tiedyt kokeelliset tulokset esimerkiksi elektronien ja sähkömagneettisten aaltojen käyttäytymisessä eivät selity klassisen fysiikan lainalaisuuksien avulla. Kvanttimekaniikka on fysiikan osa-alue, joka tutkii näitä ilmiöitä. Schrödingerin aaltoyhtälö ja sen ratkaisut ovat perusta kaikille kvanttifysiikassa sovellettaville teorioille, ja sen avulla voidaan esimerkiksi tarkastella suurten elektronijoukkojen käyttäytymistä. Elektronien liike muodostaa sähkövirran, joten mallintaakseen materiaalin sähköisiä ominaisuuksia on ensin perehdyttävä elektronien käyttäytymiseen. [9]

Puolijohteiden erityisominaisuudet sähkövirran kuljettajina mahdollistavat niistä valmistettavat monipuoliset sovelluskohteet, muun muassa ledit, transistorit sekä tämän työn keskiössä olevat aurinkokennot. Tässä luvussa perehdytään tarkemmin puolijohteiden ominaisuuksiin sekä valon ja puolijohteiden vuorovaikutukseen. Näiden lisäksi esitellään puolijohdeaurinkokennojen toimintaperiaate sekä tutustutaan aurinkokennojen tehohäviöihin.

2.1 Kvanttimekaniikasta

Sähkömagneettisten aaltojen käyttäytyminen herätti aikoinaan paljon kysymyksiä. Näkyvän valon kyky irrottaa elektroneja materiaalin atomirakenteesta eli valosähköinen ilmiö oli kokeellisesti havaittu jo vuonna 1887, mutta sitä ei kyetty selittämään klassisen mekaniikan avulla. Ilmiön tiedettiin riippuvan valon taajuudesta, mutta ei sen intensiteetistä. Ei myöskään osattu selittää, miksi kaikki sähkömagneettisen säteilyn lajit eivät kenneet irrotustyöhön. Albert Einstein ratkaisi ongelman vuonna 1905, kun hän esitti teorian energian esiintymisestä tietyn kokoisina energiapaketteina, kvantteina. Teoria oli ristiriidassa siihen asti vallinneen käsityksen kanssa, että energian jakauma on jatkuva. Yhden kvantin energian E todettiin olevan riippuvainen säteilyn taajuudesta yhtälön

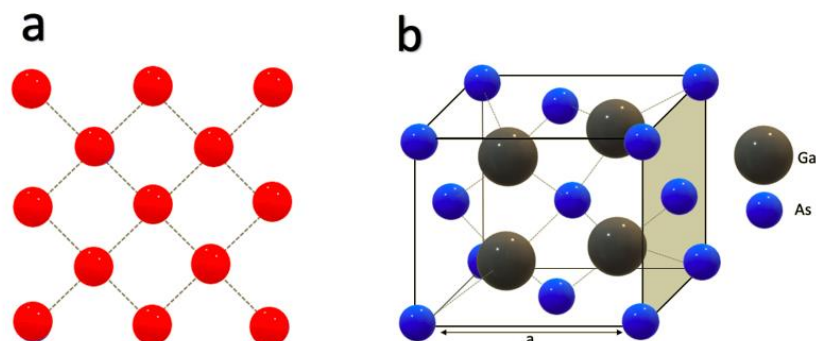
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

mukaisesti, jossa h on Planckin vakio, c valon nopeus tyhjiössä ja λ säteilyn aallonpituus. [9]

Nykyään valosähköinen ilmiö on kaikkien puolijohdepohjaisten aurinkokennojen toiminnan perusta. Fotonien tiedetään tietyn kynnysenergian ylittäessään luovuttavan energiansa aineen elektronille, jolloin elektroni saa saman määrän liike-energiaa. Vapaiden elektronien liike johteissa ja puolijohteissa muodostaa sähkövirran. Energian kvantittumisen ja aaltoteorian avulla voidaan ymmärtää energiavöiden käsite. Elektronin paikkaa tietyllä hetkellä on mahdotonta määrittää tarkasti, mutta aaltoyhtälön avulla sen todennäköisintä sijaintia atomiytimen suhteen voidaan arvioida. Todellisuudessa kiinteässä materiaalissa on valtava määrä elektroneja, jotka ovat usean atomiytimen vaikutuksen alaisena. Tällöin elektroneille sallittuja paikkoja on laajemmalla alueella, jota kuvataan energiavyöllä. Energiatasoja, joiden elektronien avulla aineen atomit ovat sitoutuneet toisiinsa, nimitetään valenssivyöksi. Tätä korkeampia energiatasoja nimitetään johtavuusvyöksi. Jos materiaalin johtavuusvyöllä on elektroneja, aine johtaa sähköä. [9]

2.2 Puolijohdeiden ominaisuudet

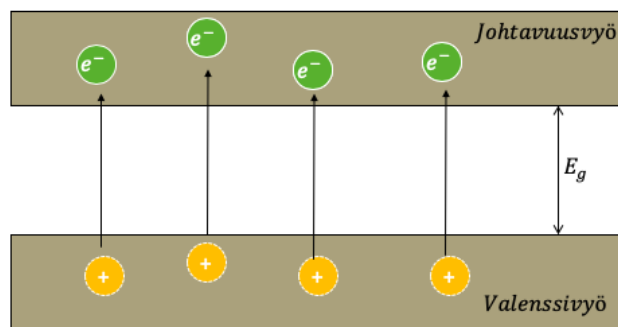
Kiinteässä aineessa atomien sitoutuminen toisiinsa voi olla joko järjestäytynyttä tai amorfista. Järjestäytyneen kiderakenteen yksikköä, jossa atomien tietty järjestys toistuu läpi koko materiaalin, kutsutaan hilaksi. [10] Oktettirakenteeseen eli kahdeksaan ulkoelektroniin pyrkiminen ohjaa tätä järjestäytymistä. Puolijohteen atomirakenne on tyypillisesti niin kutsuttu timanttihila, jossa rakenteen jokainen atomi on sitoutunut kovalenttisesti neljään vierusatomiinsa Kuvan 2-a mukaisesti. Puolijohteet voivat koostua joko yhdestä alkuaineesta tai eri alkuaineiden yhdistelmistä. Yhden alkuaineen puolijohteet ovat jaksollisen järjestelmän ryhmän IV alkuaineita, esimerkiksi piitä tai germaniumia. Yhdistepuolijohteet koostuvat ryhmien II ja VI tai III ja V alkuaineista, jolloin niitä kutsutaan II–VI-puolijohteiksi ja III–V-puolijohteiksi. [11]



Kuva 2 a) Kaksiulotteinen rakenne timanttihilassa. Jokainen atomi on sitoutunut neljään naapuriatomiinsa kovalenttisesti. b) Galliumarsenidin yksikkökoppi.

Kuvassa 2 b on esitetty erään yhdistepuolijohteen, galliumarsenidin (GaAs) atomirakenne. GaAs:in rakenteessa, nimeltään sinkkivälke, jokainen atomi on sitoutunut säännöllisen tetraedrin kärjissä sijaitseviin naapuriatomeihinsa [12]. Rakenne on niin ikään timanttihila, mutta sisältää useampaa kuin yhtä alkuainetta. GaAs ja muut III–V-yhdistepuolijohdet sitoutuvat toisiinsa tällä tavalla. Rakenne toistuu samanlaisena läpi koko materiaalin, jolloin sitä on yksinkertaisinta mallintaa yksikkökopin avulla. Yksikkökoppi on pienin mahdollinen yksikkö, jota toistamalla voidaan kuvata koko materiaali. III–V-puolijohdetien ominaisuudet ovat voimakkaasti riippuvaisia tästä atomien säännöllisestä järjestäytymisestä, sillä se mahdollistaa elektronien liikkeen. [9] Yksikkökopin yhden särmän pituus a eli hilavakio on tärkeä parametri eri puolijohdetien yhteensovituksessa. Hilavakion merkityksestä puhutaan lisää vielä luvussa 3, jossa syvennyttään aurinkokennoihin soveltuviin puolijohteisiin.

Lämpötila vaikuttaa oleellisesti puolijohdetien sähkönjohtavuuteen. Kun puolijohdemateriaalin lämpötila on 0 K eli $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$, elektroneilla ei ole lainkaan ylimääräistä energiaa. Tällöin niiden sanotaan olevan alimmalla mahdollisella energiatasolla eli valenssivyöllä ja materiaali toimii eristeen tavoin. Kun lämpötila nousee, termien energia lisääntyy. Tällöin muutamalle elektronille saattaa siirtyä riittävä määrä energiaa, jotta ne kykenevät irrottautumaan valenssivyöltä ja nousemaan johtavuusvyölle. Elektronin siirtyminen valenssivyöltä johtavuusvyölle on havainnollistettu Kuvassa 3. [9]

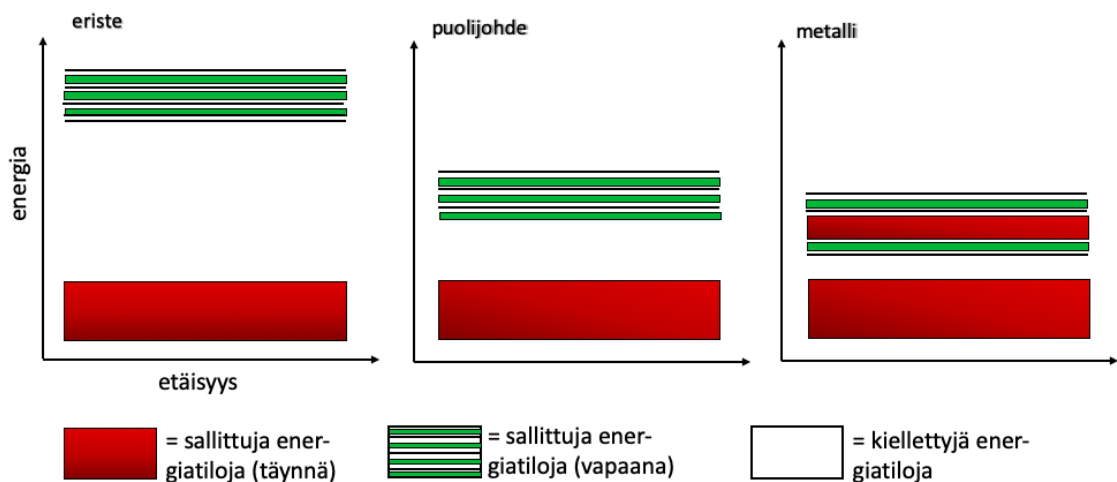


Kuva 3 Riittävästi energiaa saaneet elektronit siirtyvät valenssivyöltä johtavuusvyölle.

Johtavuusvyölle siirtyneet elektronit johtavat sähkövirtaa, sillä ne kykenevät liikkumaan rakenteessa vapaasti. Puolijohdeissa on lisäksi toinenkin varauksenkuljettajatyyppe, aukot. Jokainen valenssivyöltä johtavuusvyölle siirtynyt elektroni jättää jälkeensä tyhjän tilan, jota voidaan mallintaa kuin se olisi positiivisesti varautunut hiukkanen. Aukot liikkuvat valenssivyöllä vapaasti kuten elektronit johtavuusvyöllä. Valenssivyön ja johtavuusvyön välissä on energiaväyöaauko, E_g . Energiaväyöaauko kuvaa kiellettyjä

energiatasoja, eli energian arvoja, joita elektroni ei voi saada energian kvantittumisesta johtuen. Energiavyö rakenne ja energiavyö aukon suuruus ovat ominaisia kullekin puolijohdemateriaalille. [9]

Kiinteiden aineiden luokittelu johteisiin, puolijohteisiin ja eristeisiin on yksinkertaisinta esittää juuri energiavyömallin avulla. Sen avulla voidaan selittää erot sähköisissä ominaisuuksissa eri materiaalien välillä. [9] Kuvassa 4 esitetään metallien, puolijohdeiden ja eristeiden energiavyörakenne. Eristeissä energiavyö aukko on niin suuri, että elektronin tuomiseksi valenssivyöltä johtavuusvyölle tarvitaan huomattava määrä energiaa. Metalleissa puolestaan valenssi- ja johtavuusvyöt ovat osittain päällekkäin, joten elektronit liikkuvat niiden välillä helposti. Puolijohteen energiavyö aukko on pienempi kuin eristeillä, mutta suurempi kuin metalleilla, ollen tyypillisesti välillä 0,3-6 eV. [13],[14]



Kuva 4 Energiavyörakenne kiinteissä aineissa. Muokattu lähteestä [14]

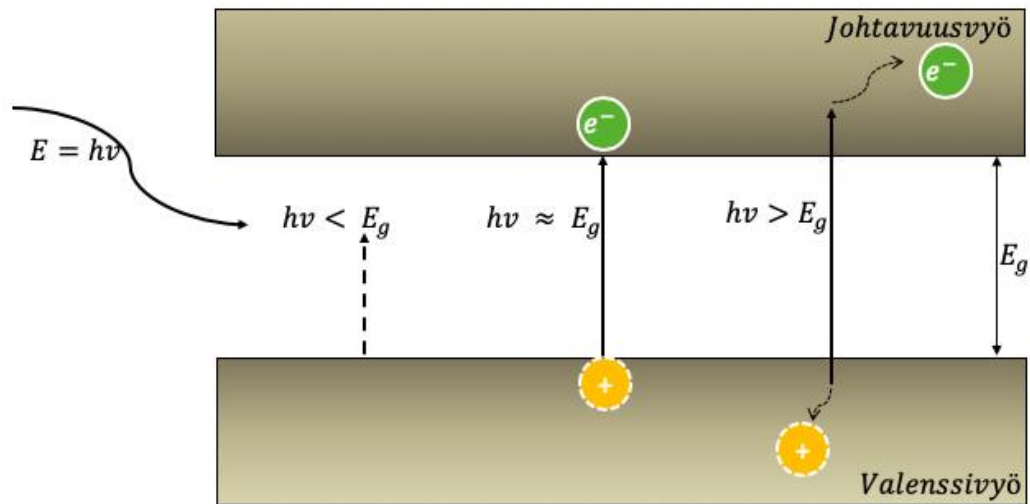
Puhtaassa puolijohhteessa johtavuusvyön elektronikonsentraatio ja valenssivyön aukkokonsentraatio ovat usein hyvin pieniä verrattuna kaikkiin sallittuihin energiatiloihin. Varauksenkuljettajien konsentraatioihin voidaan kuitenkin vaikuttaa lisäämällä puolijohhteeseen seostusatomia. Nämä epäpuhtausatomit joko luovuttavat tai vastaanottavat elektroneja. Esimerkiksi piillä on atomirakenteensa ulkokuorella neljä atomia, joilla kaikilla se sitoutuu naapuriatomeihinsa. Kun piin joukkoon lisätään fosforia, jolla on viisi ulkoelektronia, sidoksiin vaadituista kahdeksasta elektronista jää yksi ylimääräinen elektroni käytettäväksi johtavuusvyölle. Kun näitä ylijäämäelektroneja on huomattava määrä, puolijohteen sanotaan olevan negatiivisesti seostettu eli n-tyyppinen. Vastaavasti lisäämällä atomeja, joiden ulkokuoren elektronimäärä on yhden pienempi kuin vallitsevan puolijohdeatomin, voidaan valmistaa positiivisesti seostettu eli

p-tyypin puolijohde, jossa on ylimäärin aukkoja. [14] Seostustasoa säätelämällä pystytään siis hallitusti vaikuttamaan puolijohdeiden sähkönjohtavuuteen.

Jotta puolijohdeista voidaan valmistaa täsmälleen halutunlaisia yksikiteisiä rakenteita, puolijohdeiden kasvatusta vaatii tarkasti kontrolloituja olosuhteita. Puolijohdesulasta valmistetaan ensin yksikiteinen harkko, joka voidaan seostaa hallitusti epäpuhtausatomeilla jo tässä vaiheessa tai myöhemmin. Muutoin ideaalitapauksessa puolijohdekiteessä tulee olla erittäin vähän ei-toivottuja epäpuhtauksia. Harkosta viipaloidaan puolijohdesubstraatteja, joiden päälle voidaan kasvatata vaihtelevia kerrosrakenteita koostuen erilaisista puolijohdeistä. Tätä kasvatusta kutsutaan epitaksiaksi. Eräs epitaksiamenetelmä on molekyylisuihkuepitaksia (MBE, engl. *molecular beam epitaxy*), jossa substraatin päälle höyrystetään haluttuja atomeja sisältäviä kerroksia hyvin alhaisessa paineessa 400–800 °C lämpötilassa. Tällä tavoin voidaan valmistaa erittäin tarkasti kontrolloituja, monimutkaisia kasvatuserroksia atomikerros kerrallaan. [9] Toinen suosittu kasvatusernetelmä on organometallinen kaasufaasiepitaksia, jossa puolijohdemateriaalien kasvatusta tapahtuu kaasufaasissa olevien prekursorien avulla substraatin pinnalle. Tällä hetkellä valtaosa korkean hyötysuhteen III–V-aurinkokennoista valmistetaan tällä kasvatusernetelmällä [15].

2.3 Valon ja puolijohdeiden vuorovaikutus

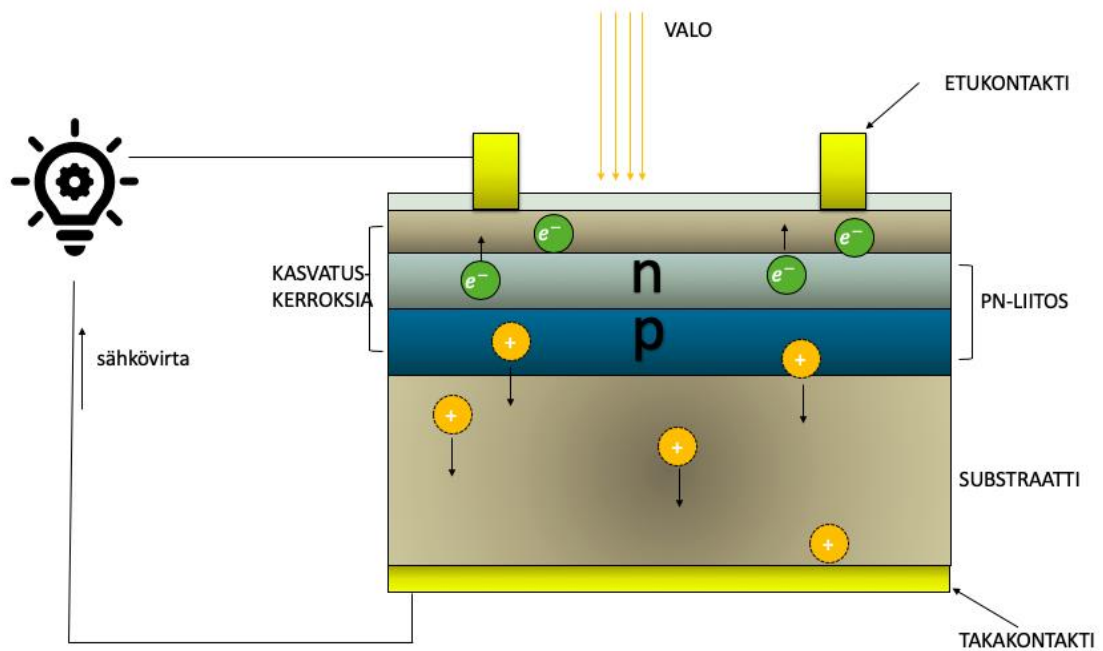
Fotonin kohdatessa puolijohdemateriaalin, vuorovaikutusmahdollisuuksia on useita. Fotoni voi kulkea materiaalin läpi tai vuorovaikuttaa puolijohdehilan kanssa, jolloin fotonin energia muuntuu lämmöksi kokonaan tai osittain. Myös vuorovaikutus hilan epäpuhtauksien kanssa on mahdollinen. Kiinnostavinta sähkövirran synnyn kannalta on kuitenkin fotonin ja valenssivyön elektronien välinen vuorovaikutus. Jos saapuvan fotonin energia E on yhtä suuri kuin E_g , on mahdollista, että fotonin energia siirtyy elektronille. Elektroni siirtyy johtavuusvyölle ja syntyy elektroni-aukopari, eli kaksi varauksenkuljettajaa. Fotonin energian ollessa tarpeeksi suuri tällainen prosessi on hyvin todennäköinen, sillä valenssivyöllä on paljon elektroneja ja johtavuusvyöllä paljon vapaita energiatiloja. Fotonin energian ollessa enemmän kuin E_g , ylimääräinen energia muuttuu lämmöksi. Energiaväyöaukkoa pienemmän energian omaava fotoni taas ei vuorovaikuta puolijohdeiden kanssa. Eri vuorovaikutusmekanismit on havainnollistettu Kuvassa 5. [9]



Kuva 5 Fotonin ja puolijohteen vuorovaikutusmahdollisuuksia. Saapuvan fotonin energian ollessa riittävä, syntyy varauksenkuljettajapari. Ylijäämäenergia siirtyy elektronin liike-energiaksi. Muokattu lähteestä [9]

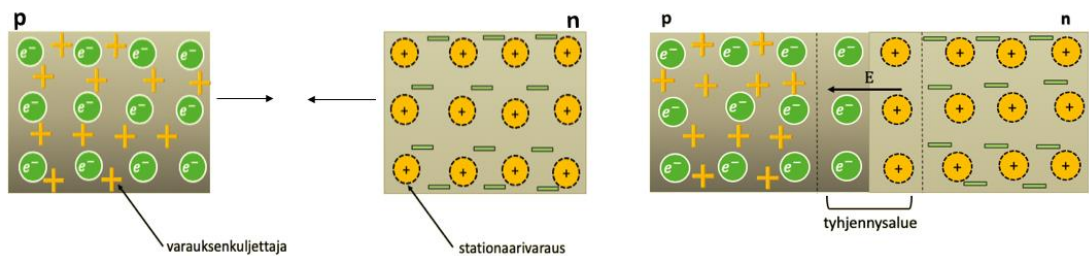
2.4 Aurinkokennon toimintaperiaate

Aurinkokennon toiminta perustuu puolijohdemateriaalin ominaisuuksiin, joiden ansiosta auringonvalo tuottaa materiaaliin varauksenkuljettajia. Varauksenkuljettajat erotetaan aurinkokennon rakenteen avulla niin, että muodostuu sähkövirta. Fotonit absorboituvat aurinkokennon pintakerroksessa eli emitterikerroksessa. Erottelu tapahtuu niin kutsutussa pn-liitoksessa, josta varauksenkuljettajat kulkeutuvat edelleen kennon metallisten etu- ja takakontaktien avulla ulkoiseen piiriin. [16] Yksinkertaisimmillaan aurinkokenno koostuu ydinmateriaalista ja kontakteista. Kaikki muu on lisätty parantamaan suorituskykyä. [17] Periaatekuva yhden pn-liitoksen sisältämästä yksiliitosaurinkokennosta on esitetty Kuvassa 6.



Kuva 6 Aurinkokennon toimintaperiaate. Muokattu lähteestä [18]

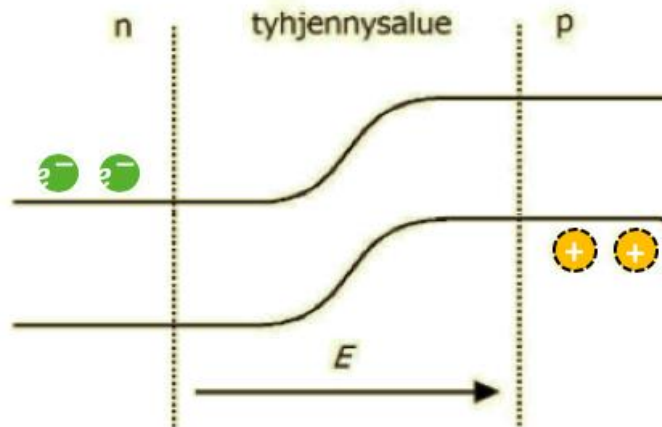
Pn-liitoksen muodostumista voidaan havainnollistaa seuraavalla tavalla. P-puolen materiaalin rakenteessa on aluksi ylimäärin vapaasti liikkuvia aukkoja, n-puolella taas elektroneja Kuvan 7 mukaisesti. Kun p- ja n-tyyppin puolijohdeet saatetaan kosketuksiin keskenään, muodostuu pn-liitos kerrosten rajapinnan läheisyyteen.



Kuva 7 p- ja n-tyyppiset puolijohdeet.

Liitoskohdan p-puolen aukot liikkuvat diffuusion avulla n-puolelle suuren konsentraatioeron johdosta, ja vastaavasti n-puolelta elektroneja ajautuu p-puolelle. Liitoskohtaan syntyy näin ollen vapaista varauksenkuljettajista tyhjä alue, tyhjennysalue. Tällöin puolijohdehilaan jää varaukseltaan kompensoimattomia seostusatomia, niin sanottuja stationaarivarkausia, jotka ovat p-puolella negatiivisesti varautuneita ja vastaavasti n-puolella positiivisesti varautuneita. Näin ollen tyhjennysalueen yli vaikuttaa potentiaaliero E , joten elektronit voivat kulkea sen yli ainoastaan yhteen suuntaan. Kytkemällä liitos ulkoiseen sähkökenttään voidaan vaikuttaa tyhjennysalueen leveyteen ja sähkövirran kulkuun. [11]

Kun pn-liitoksen alueelle absorboituu valoa, se generoi varauksenkuljettajia. Tätä ilmiötä hyödynnetään aurinkokennoissa, kun valoenergiaa muutetaan sähköenergiaksi. [19] Jos pn-liitos on muodostettu samasta puolijohdemateriaalista, sitä kutsutaan homoliitokseksi. Kahdesta eri puolijohteesta valmistetaan puolestaan heteroliitos, jolloin energiavyöt ovat eri korkeudella liitoksen molemmiin puolin Kuvan 8 mukaisesti [16].



Kuva 8 Heteroliitoksen energiavyöt taipuvat. Muokattu lähteestä [20]

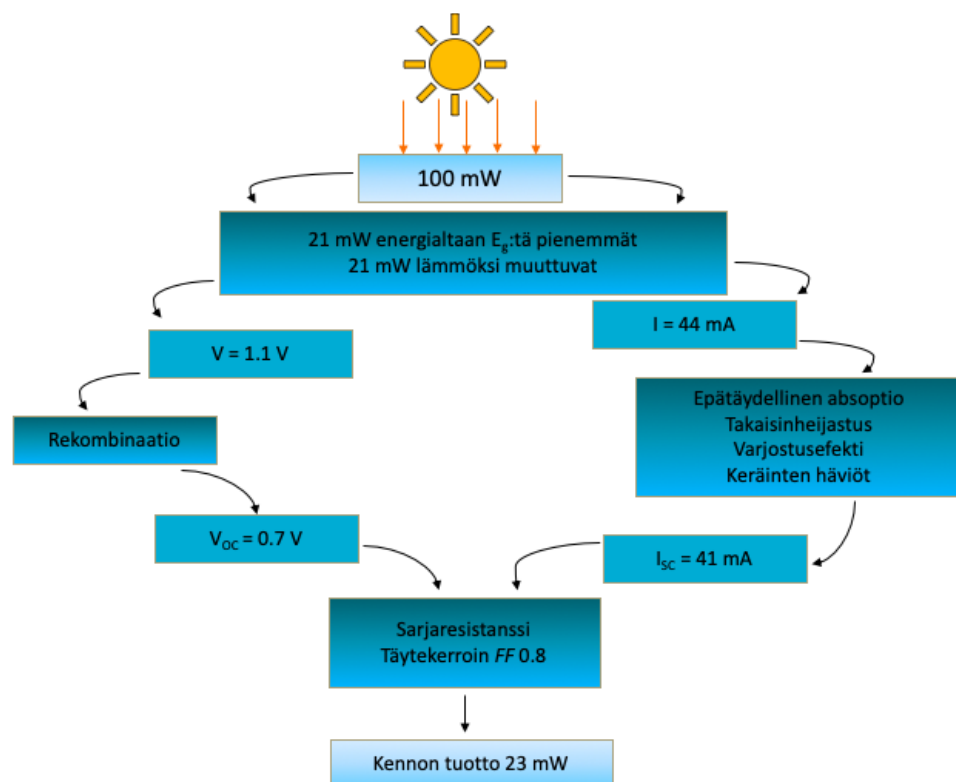
Aurinkokennossa toinen välttämätön liitos on kontaktimetallin ja puolijohteen välille muodostuva rajapinta. Riippuen liitokseen käytettyjen materiaalien ominaisuuksista, liitoksesta voi muodostua joko niin kutsuttu Schottky-liitos tai ohminen liitos. Schottky-liitoksen tapauksessa virta kulkee vain yhteen suuntaan, ohminen kontakti puolestaan sallii virran kulun molempiin suuntiin. Aurinkokennojen kontaktien valmistuksessa tavoitellaan ohmisia liitoksia valitsemalla työfunktioiltaan sopivat materiaalit, jolloin liitoskohtaan ei synny tyhjennysaluetta. Toinen tapa on käyttää voimakkaasti seostettua puolijohdetta, jolloin tyhjennysalueesta syntyy niin kapea, että elektronit kykenevät tunnetoitumaan sen läpi. [19]

2.5 Aurinkokennon tehohäviöt

Tavoiteltaessa aurinkokennon parempaa hyötysuhdetta, on luonnollisesti pyrittävä vähentämään kennon rakenteesta ja ympäristöstä aiheutuvia tehohäviöitä. Rakenteen aiheuttamat häviöt johtuvat suurimmalta osin siitä, että merkittävää osaa auringon spektristä ei kyetä hyödyntämään, sillä puolijohteen energiavyöaukkoa pienemmän energian omaavat fotonit eivät absorboitu rakenteeseen lainkaan. Toisaalta suurienergisten fotonien energia muuttuu osittain lämmöksi. [16] Auringon valoa myös heijastuu pois aurinkokennon pinnasta. Ohuella, tyypillisesti eristeestä valmistetulla heijastuksenestopinnoitteella (ARC, engl. *antireflection coating*) voidaan vähentää

etupinnasta tapahtuvaa heijastumista, jolloin suurempi osa säteilystä päätyy kennoon. Toinen tapa on pinnan nanokuviointi, jolloin pintaan voidaan valmistaa esimerkiksi pieniä pyramidin mallisia muotoja. Yhdistettynä heijastuksenestopinnoitteeseen pinnan nanokuvioinnilla voidaan vähentää takaisin heijastuvan valon osuus alle 1%:iin. Lisäksi hyödynnettävän säteilyn osuutta on mahdollista kasvattaa valmistamalla rakenteeltaan monimutkaisempia aurinkokennoja, joiden energiavyöaukon suuruus kattaa laajemman välin. [16] Tämä onnistuu yhdistämällä useita eri puolijohdekerroksia moniliitoskennoksi, joista kerrotaan tarkemmin luvussa 3.

Varauksenkuljettajien syntymekanismien päinvastainen tapahtuma on elektronin ja aukon kohtaaminen, jolloin kumpikin niistä menettää kykynsä toimia varauksenkuljettajana. Tätä tapahtumaa kutsutaan rekombinaatioksi, ja se on tavallisesti ongelma erityisesti puolijohteen pinnassa tai epäpuhtauksien kohdalla rakenteessa. Lisäksi eräs mahdollinen tapahtumapaikka rekombinaatiolle on puolijohteen ohminen metallikontakti. Hyötysuhteen kannalta rekombinaatio on ei-toivottu ilmiö, sillä se vähentää varauksenkuljettajien määrää johtaen alhaisempaan virtaan ja jännitteeseen. Rekombinaation todennäköisyyttä voidaan vähentää mukauttamalla kennon rakennetta eli esimerkiksi lisäämällä kennon pintaan rekombinaatiota vähentävä passivoiva oksidikerros. [16] Kuva 9 esittää esimerkin piikennossa tapahtuvista häviömekanismeista ja niiden suuruusluokasta.



Kuva 9 Piistä valmistetun aurinkokennon tehohäviöt. Muokattu lähteestä [16]

Metallinen etukontakti aurinkokennon pinnalla peittää osan kennon pinnasta vähentäen hyödynnettävissä olevien fotonien määrää. Tätä häviömekanismia kutsutaan varjostusefektiä, ja sen vähentäminen on tutkimuksen kohteena myös tässä diplomityössä. Etukontakti aiheuttaa varjostusefektin lisäksi muita häviömekanismeja, joihin paneudutaan tarkemmin luvussa 4.

Häviömekanismeja arvioitaessa on lisäksi muistettava, että vallitsevat ympäristöolosuhteet säilyvät harvoin muuttumattomina. Kaksi tärkeintä tekijää, jotka toiminnan kannalta on otettava huomioon, ovat ympäristön lämpötila ja säteilyvoimakkuus. Jännite on lämpötilariippuvainen suure, sillä se laskee lämpötilan noustessa. Virtaan lämpötilan vaikutukset ovat puolestaan usein niin pieniä, että ne voidaan jättää huomiotta. Virta on kuitenkin suoraan verrannollinen aurinkokennolle saapuvan säteilyn määrään. Suuri määrä virtaa korostaa muiden häviötekijöiden merkitystä, erityisesti varjostusefektiä. [16]

3. MONILIITOSAURINKOKENNO

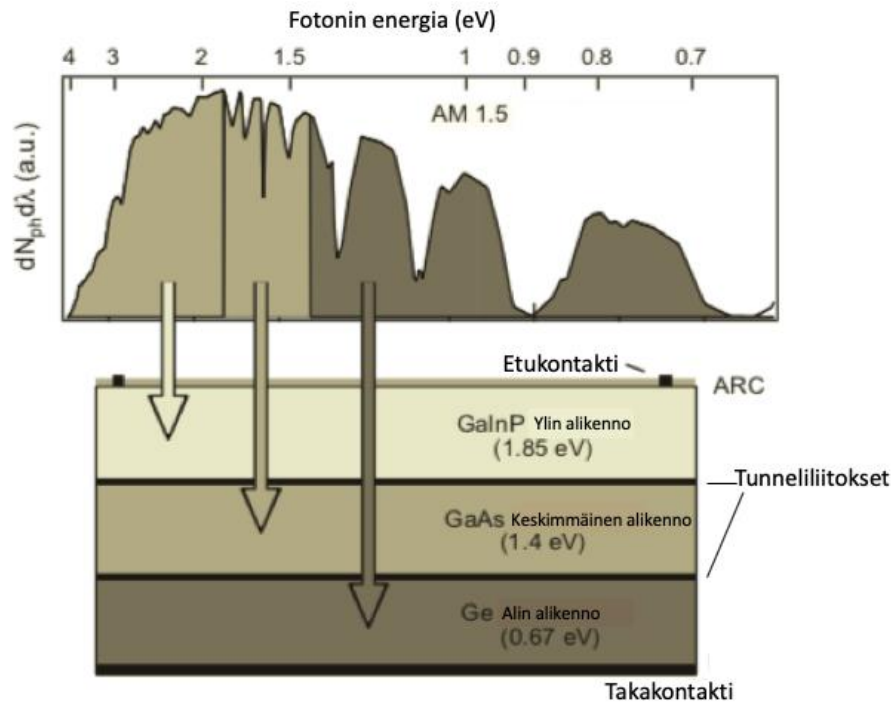
Auringon säteily on energialtaan välillä 0–4 eV, jota tällä hetkellä käytössä olevat aurinkokennot eivät kykene kokonaan hyödyntämään [21]. Haasteena on saada hyödynnettyä nykyistä suurempi osuus aurinkoenergiasta, jotta yletettäisiin yhä korkeampiin hyötysuhteisiin. Hyödynnettävän säteilyosuuden kasvattamiseksi on kehitetty aurinkokennorakenne, jonka energiavyöaukot kattavat yksiliitoskennoja suuremman osuuden auringon säteilyspektristä. Tämä moniliitoskennoksi kutsuttu rakenne valmistetaan useasta päällekkäin olevasta ohutkalvomateriaalista. [16] Moniliitoskennossa on useampi kuin yksi liitos, joista jokaisella on erisuuri energiavyöaukko eli jokainen liitos absorboi tietyn osuuden spektristä. [21] Tällainen yhdistelmä lisää saavutettavissa olevaa hyötysuhdetta huomattavasti, ja moniliitoskennon teoreettinen suurin mahdollinen hyötysuhde onkin 86,8% [22].

Moniliitoskennon käsite kattaa joukon rakenteeltaan melko vaihtelevia ratkaisuja. Esimerkiksi metallikontakteja voi olla kaksi, jolloin alikennot ovat liitetyt toisiinsa niin kutsuttujen tunneliliitosten avulla. Toinen tapa on käyttää toisistaan sähköisesti eristettyjä kennoja, jolloin kontakteja on tyypillisesti neljä. [23] Myös liitosten lukumäärä voi vaihdella kahdesta liitoksesta useampaan. [21] Puolijohdemateriaali voi olla yhdistelmä ryhmien III ja V alkuaineita, mutta myös II–VI ja IV–IV seokset ovat mahdollisia. Lisäksi moniliitoskennojen eri liitokset voivat olla erityyppisiä aurinkokennoja, esimerkiksi piikennojen päälle on kasvatettu väriaine- ja perovskiittiliitoksia perinteisten piikennojen hyötysuhteen parantamiseksi [24],[25]. Myös kasvatusmenetelmissä on eroja sen suhteen, onko moniliitoskennorakenne kasvatettu monoliittisesti eli suoraan yhtenäisenä rakenteena vai onko hilavakioiltaan poikkeavat liitokset kasvatettu erillään ja yhdistetty yhtenäiseksi kennorakenteeksi vasta kasvatuksen jälkeen. [26]. Tällä jälkimmäisellä tavalla on valmistettu hyötysuhteeltaan korkeimmat moniliitoskennot. Tässä työssä tutkimus on kuitenkin rajattu koskemaan monoliittisiä III–V-puolijohdeaurinkokennoja.

Tämän luvun alaluvussa 3.1 kerrotaan tarkemmin moniliitoskennon rakenteesta ja siihen soveltuvista materiaaleista. Alaluvussa 3.2 perehdytään keskitettyyn aurinkokennoon sekä kyseisen tekniikan asettamiin haasteisiin ja mahdollisuuksiin.

3.1 Moniliitosaurinkokennon rakenne

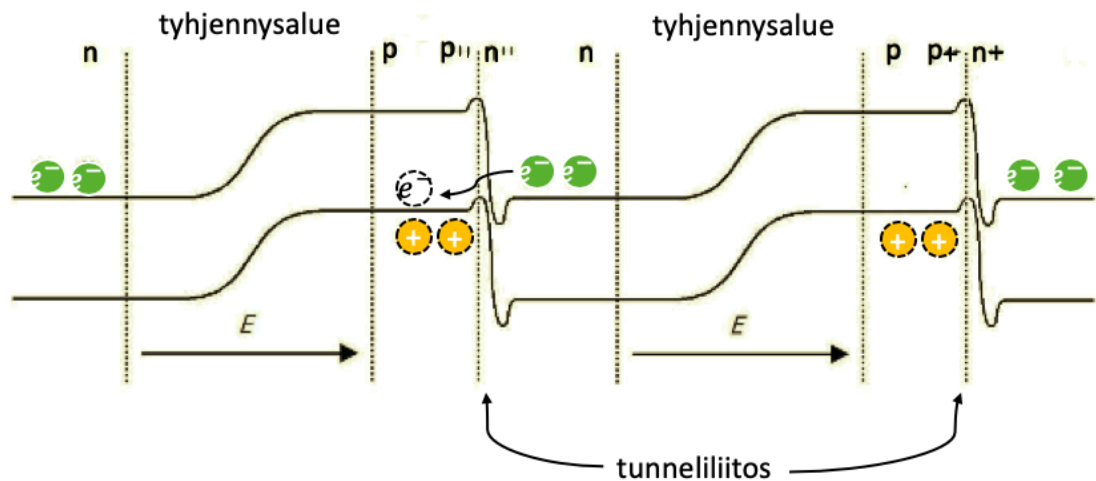
Moniliitoskennossa suurimman energiavyöaukon omaava liitos on päällimmäisenä, eli aurinkokennolle tuleva valo kohtaa sen ensimmäisenä. Toiseksi suurin energiavyöaukko on toisena ja niin edelleen. Tällöin saapuvan säteilyn fotoneista osa absorboituu ensimmäisessä liitoksessa, ja loput jatkavat matkaansa edelleen. Fotonien absorboituminen eri liitoksissa on havainnollistettu Kuvassa 10, jossa on esitetty tällä hetkellä tyypillisin moniliitoskenno eli kolmen liitoksen yhdistelmä GaInP/GaAs/Ge. [20]



Kuva 10 Moniliitoskennon rakenteen avulla auringon säteilyn spektristä suuri osa voidaan hyödyntää, sillä fotonit absorboituvat eri liitoksiin. Muokattu lähteestä [21]

Toinen moniliitoskennojen oleellinen rakenteellinen ero yksiliitoskennoon verrattuna pn-liitosten lukumäärän lisäksi on moniliitoskennoissa käytetyt tunneliliitokset, joiden ansiosta varauksenkuljettajat kulkevat aurinkokennossa haluttuun suuntaan. Se on muutaman nanometrin paksuinen korkeasti seostettu pn-liitos, joka esiintyy alikenttien välissä. Tunneloituminen on kvanttitaso ilmiö, jossa elektroni kykenee ylittämään potentiaalivallin ilman siihen riittävää energiaa. Kun esimerkiksi keskimmaisessa alikennossa absorboituneet fotonit synnyttävät varauksenkuljettajia, niiden on kuljettava kennon etukontaktille rekombinoitumatta. Tunneloitumisilmiön turvin elektronin on mahdollista ylittää alikenttien välinen liitos menettämättä lähes lainkaan energiaansa, joten rekombinaatiota ei tapahdu. Ilmiön rooli on ratkaiseva hyötysuhteen kannalta, kun valmistetaan moniliitosaurinkokennoja useasta eri materiaalista. [20] Kuvassa 11 on

esitetty moniliitoskennon rakenne energiavöiden avulla. Tunneliliitoksen kohdalla toisen alikennon elektronit tunneloivat viereiselle valenssivyölle menettämättä lähes lainkaan energiaansa.



Kuva 11 Elektronin tunneloituminen alikennon johtavuusvyöltä toisen alikennon valenssivyölle. Muokattu lähteestä [20]

Tyypillisesti moniliitoskennojen valmistukseen käytetään alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien III ja V alkuaineista valmistettuja yhdistepuolihteita. Ne sopivat tarkoitukseen hyvin, sillä niistä voidaan valmistaa monenlaisia yhdistepuolihteita, joiden energiavyöaukot kattavat auringon säteilyspektristä suuren osan. III–V-puolihteista on myös mahdollista kasvattaa erittäin korkealaatuisia materiaaleja, mikä on oleellista fotonien absorptio kannalta. [26] Näiden tekijöiden ansiosta aurinkokennon korkein hyötysuhde 47,1% onkin saavutettu juuri II–V-puolihteista valmistetun moniliitosrakenteen avulla, jossa liitoksia on kuusi [4].

Moniliitoskennon liitosten materiaalivalinnassa on ensimmäisenä huomioitava energiavyöaukkojen suuruudet. Yltääkseen mahdollisimman korkeaan hyötysuhteeseen aurinkokennon tulisi absorboida mahdollisimman suuri osuus fotoneista, mihin valittu energiavyöaukkojen yhdistelmä vaikuttaa. Eri liitosten energiavyöaukkojen arvot eivät myöskään saa erota toisistaan liikaa, sillä erotus muuttuu lämmöksi. Kuvassa 12 a on havainnollistettu maan pinnalle saapuvan säteilyn intensiteetin spektri (harmaa) ja osuus, jonka piikennon on teoriassa mahdollista absorboida (punainen). Kuvan 12 b-osassa on esitetty vastaavat osuudet kolmiliitoskennon GaInP/GaInAs/Ge eri liitoksille. Spektrin hukkaan menevä osuus on siten selvästi pienempi moniliitoskennolla kuin piikennolla.

Sopivien liitosten valinnan jälkeen on lisäksi harkittava tarkkaan eri liitospaksuudet. Jos materiaalin absorptiokerroin on pieni, sen kerrospaksuutta kasvatetaan, jotta todennäköisyys fotonin absorboitumiselle olisi suurempi. Vastaavasti suuren absorptiokerroksen materiaaleista valmistetaan ohuempia liitoksia. Esimerkiksi germaniumin absorptiokerroin on suhteellisen pieni, joten se valmistetaan usein paksumpana liitoksena kuin muut vakiintuneessa GaInP/GaAs/Ge -kennossa. [28]

Moniliitoskennossa valon aikaansaama virta tulisi olla jokaisessa liitoksessa suurin piirtein saman suuruinen, sillä pienimmän sähkövirran synnyttävä liitos on koko rakenteen rajoittava tekijä [21]. Tähän voidaan vaikuttaa muun muassa energiavyöaukon suuruudella [30]. Liitospaksuutta asetettaessa on lisäksi huomioitava, että jokaisen moniliitoksen on absorboitava käytännössä kaikki energialtaan kyseessä olevan materiaalin energia-aukkoa suuremmat fotonit. Sen jälkeen varauksenkuljettajien on jatkettava matkaansa d :n paksuisen kerroksen läpi ennen kuin ne ehtivät rekombinoitua. Tämä kriteeri asettaa paksuudelle d vaatimuksen

$$d > \frac{1}{\alpha(E_g)}, \quad (2)$$

jossa $\alpha(E_g)$ on optinen absorptiokerroin energiavyöaukossa. Toisaalta, jotta vähemmistövarauksenkuljettajat voivat kulkea vaaditun matkan rekombinoitumatta, niiden diffuusiomatkan L tulee olla suurempi kuin d . Tämä asettaa näin ollen uuden materiaalivaatimuksen

$$L > d > \frac{1}{\alpha(E_g)}. \quad (3)$$

Haaste yhä korkeampien hyötysuhteiden saavuttamisessa on kulkea kohti optimaalista moniliitoskennojen energiavyöaukkoyhdistelmää, mutta toisaalta säilyttää materiaalien ideaaliset ominaisuudet. Lähestymistapoja on kaksi: on joko käytettävä hilavakioltaan epäsopivia yhdistelmiä ja keksittävä keinoja vähentää dislokaatioita, tai kehittää uudenlaisia materiaaleja, joilla on yhteensopivat hilavakiot. [21] Jälkimmäisestä hyvänä esimerkkinä ovat tämän työn keskiössä olevat moniliitoskennot, jotka sisältävät alimpana liitoksenaan GaInNAs(Sb)-puolijohteesta koostuvan liitoksen. Nämä niin kutsutut laimeat typpi-yhdisteet voidaan valmistaa hilasovitetuiksi sekä GaAs- että Ge-pohjaisille kennoille. Muuttamalla yhdisteen atomien suhteita voidaan valmistaa liitoksia, joiden energiavyöaukkojen arvot vaihtelevat välillä 0,7–1,4 eV [31]. On siis mahdollista sisällyttää moniliitosrakenteeseen myös useampi kuin yksi laimeasta typpi-yhdisteestä koostuva liitos, jotka ovat hilasovitettuja, mutta joilla on erisuuret energiavyöaukkojen arvot. [15]

3.2 Keskitetty moniliitosaurinkokenno

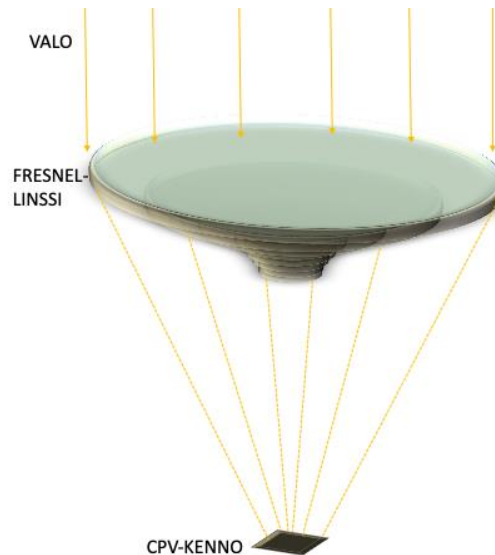
Keskitetty aurinkovoimasysteemi (CPV, engl. *concentrated photovoltaics*) on vaihtoehto perinteiselle tasomaiselle paneelille. Niiden avulla on mahdollista saavuttaa säästöjä moniliitoskennojen valmistuksen suurimmassa kustannuserässä, puolijohdemateriaalissa. Systeemiin kuuluu valoa keskittävä järjestelmä, joka on yhdistelmä joko peilejä tai linsskejä, jotka keskittävät auringonvalon pienelle, suuritehoiselle aurinkokennolle. Tällä tavoin suuria määriä sähköenergiaa voidaan tuottaa pienellä määrällä aurinkokennomateriaalia. [32]

Valoa keskittävä järjestelmä voi olla Fresnel-tyypin yhdistelmä linsskejä tai peilejä tai kovera valoa heijastava valonkerääjä. Fresnel-linssin poikkileikkaus on porrasmaisesti kaartuva. Porrasmainen rakenne mahdollistaa sen, että linssi ei vie paljon tilaa ja voi olla lähes tasomainen. Se taittaa valoa yhtä hyvin kuin paksu lasilinssi, mutta on hyvin kevytrakenteinen. Sen valoa keskittävän ominaisuuden ansiosta valonsäde kantaa huomattavan kauas. [33] Fresnel-linssin rakenne on esitetty Kuvassa 14.



Kuva 14 Fresnel-linssi kuvattuna edestä (vasemmalla) ja sivulta (oikealla). Muokattu lähteestä [34]

Kuvassa 15 havainnollistetaan, kuinka auringonvalo keskitetään linssin avulla pienelle kennolle. Jotta auringonvalo voidaan keskittää onnistuneesti kennolle auringon sijainnista riippumatta, tarvitsee CPV-systeemi auringon seurantajärjestelmän. Seurantajärjestelmän rakenne voi olla sellainen, että koko systeemi liikkuu auringonvaloa seuraten, tai ainoastaan jokin osa, kuten peili, liikkuu. [35]



Kuva 15 CPV-kennon toimintaperiaate. Muokattu lähteestä [35]

CPV-systeemiä käytettäessä on lisäksi otettava huomioon, että suuren valovirran vuoksi aurinkokenno kuumenee. Jäähdytyslevyjä tai lämpöä kerääviä nesteitä käytetään siirtämään lämpöä pois systeemistä. Keskittävän järjestelmän keskityskerroin määritellään keskittävän apertuurialueen ja aurinkokennon aktiivisen alan suhteena. Tämä kertoo samalla, kuinka moninkertainen auringonvalon intensiteetti kennolle keskitetään. Tyypillisesti keskityskertoimen ollessa alle 2,5, systeemi on staattinen eikä siihen liitetä auringon seurantajärjestelmää, kun taas yli 2,5 kertoimilla käytetään seurantajärjestelmää. [35] Keskityskertoimien lukuarvot on koottu Taulukkoon 1.

Taulukko 1 CPV-kennojen keskityskertoimien määritelmät. [35]

Matala keskityskerroin	$X < 10$
Keskisuuri keskityskerroin	$10 < X < 100$
Korkea keskityskerroin	$X > 100$

Pieni CPV-kenno on tyypillisesti pinta-alaltaan $1 \text{ mm}^2 - 1 \text{ cm}^2$, auringonvalon intensiteetin ollessa noin 200–1500 –kertainen [36]. Kennolle kohdistuvan valon intensiteetin suuruutta verrataan auringon säteilyn määrään, joka on läpäissyt maan ilmakehän. Mittauksen yhteydessä ilmoitetaan olosuhteet, esimerkiksi AM1.5G kertoo ilmassan kennon päällä olevan puolitoistakertainen ilmakehän paksuuteen nähden. Korkeat keskityskertoimet asettavat vaatimuksia käytetylle kennomateriaalille, jotta hyötysuhde ei merkittävästi laske suhteessa valon lisääntyvään intensiteettiin. Käytännössä voidaan kuitenkin havaita, että suuri määrä virtaa aiheuttaa materiaalissa

ohmisia häviöitä. [37] Häviöiden suuruus on verrannollinen syntyvän virran neliöön yhtälön (4) mukaisesti.

$$P_{loss} = I^2 R_s, \quad (4)$$

jossa P_{loss} on lämmöksi muuttunut osuus virrasta, I sähkövirta ja R_s on sarjaresistanssi. Keskitetylle kennolle häviö voidaan edelleen laskea yhtälön

$$P_{loss} \cong X^2 I_{SC}^2 R_s \quad (5)$$

avulla, jossa X on keskityskerroin. Virrassa tapahtuva häviö kasvaa siis nopeasti keskityskertoimen kasvaessa, joten kennosta saatavaa virtaa ei voida kasvattaa loputtomiin. [16] Häviöitä on mahdollista vähentää kasvattamalla etukontaktin pinta-alaa, joka kuitenkin lisää varjostuksen aiheuttamaa häviötä. [36]

Keskitettyihin aurinkokennoihin käytetty puolijohdemateriaali ja kennorakenne ovat siis tarkkaan harkittuja, jotta voidaan minimoida hyötysuhdetta pienentävät häviöt. Materiaalien tulee kestää suuria energiamääriä ja niiden rajoitettu saatavuus aiheuttaa oman lisänsä kustannuksiin. Kuitenkin CPV-kennojen hyötysuhteen yhä kasvaessa tutkimuksen edetessä voidaan olettaa, että kennojen kustannukset pienenevät tulevaisuudessa entisestään. [37]

Sovelluskohteita keskitetyille aurinkokennoille on sekä maanpäällisissä että avaruudessa sijaitsevilla sovelluksissa. Esimerkiksi InGaP/(In)GaAs/Ge-aurinkokennoja käytetään avaruudessa niiden korkean hyötysuhteen ansiosta ja III–V-yhdisteitä niiden hyvän säteilynkestävyyden johdosta. [8] Yleisesti III–V-puolijohteet ovatkin avaruudessa ensisijainen valinta, sillä prioriteetit ovat näissä sovelluksissa erilaiset: oleellista on tehon suhde järjestelmän painoon toisin kuin maan pinnalla käytetyissä järjestelmissä, joissa kustannukset suhteutetaan saatuun tehoon. [38]

Rakennuksiin integroituja tasomaisia aurinkokennoja pyritään osin korvaamaan myös CPV-kennoilla. Tasopaneelien vahvuutena on, että niiden asennus rakennuselementtien tilalle on mahdollista ja niiden hinnat laskevat jatkuvasti. CPV-järjestelmä on useimmiten asennettava katolle liikkuvan seurantajärjestelmänsä ansiosta, ja usein sen huoltoon liittyvät kustannukset ovat suuremmat kuin tasopaneelien. Tästä huolimatta CPV-järjestelmä on kannattava, sillä sen vaatimat alkukustannukset ovat pienemmät, tilankäyttö tehokasta, käytetyt materiaalit voidaan kierrättää paremmin ja saavutettava hyötysuhde on parempi kuin tasopaneelien. Lisäksi prosessoinnissa käytettävien myrkyllisten aineiden määrä vähenee tasopaneelien verrattuna. [35] On lisäksi arvioitu, että prosessointivaiheessa substraatin uudelleenkäyttö toisi merkittäviä säästöjä, mutta toistaiseksi sen tekninen toteutus ei ole vielä mahdollista suuressa mittakaavassa. [39]

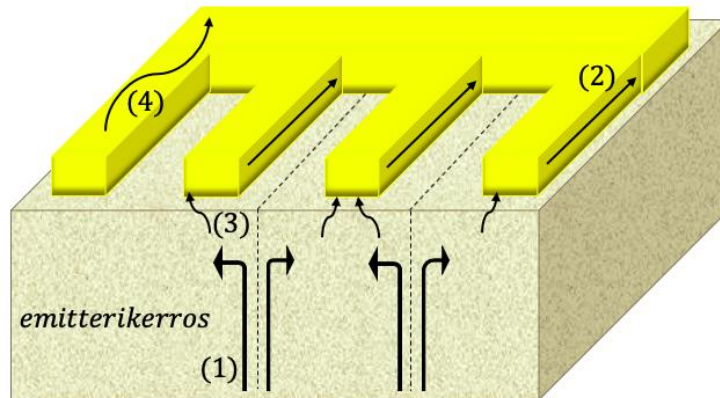
4. ETUKONTAKTI

Aurinkokennossa on metalliset kontaktit, joiden tehtävänä on johtaa kennomateriaalissa syntyneet varauksenkuljettajat edelleen ulkoisille johtimille. Näin saadaan hyödynnettyä syntyvä sähkövirta. Perinteisessä kaksinapaisessa aurinkokennossa on metallikontaktit sekä etu- että takapinnalla. Kennon alapinnan metalli eli takakontakti on yhtenäinen kerros metallia, kun taas yläpinnan etukontakti on pinta-alaltaan ja muotoilultaan tarkasti optimoitu. Etukontakti koostuu tyypillisesti etupinnan poikki kulkevista kapeista johtimista, kerääjäkiskoista, joihin varauksenkuljettajat kerääntyvät puolijohdemateriaalista. Kerääjäkiskot johtavat varauksenkuljettajat edelleen leveämpiin johtimiin, kokoojakiskoille, joista ne kulkevat edelleen ulkoisille johtimille. Usein kerääjäkiskoja nimitetään kirjallisuudessa sormiksi, kuten tässäkin työssä.

Tässä luvussa käsitellään puolijohdepohjaisten aurinkokennojen etumetallikontaktia, sen suunnitteluun liittyviä haasteita ja tekniikan asettamia rajoitteita. Alaluvussa 4.1 keskitytään etukontaktin vaikutukseen hyötysuhteeseen ja 4.2 erilaisiin etukontaktin kuviointimahdollisuuksiin.

4.1 Etukontaktin vaikutus hyötysuhteeseen

Puolijohdeaurinkokennon hyötysuhdetta pyritään parantamaan minimoimalla mahdollisia virran häviöitä aiheuttavia tekijöitä. Aurinkokennon materiaalien ja rakenteen lisäksi kennon etukontaktin merkitys häviöiden kannalta on merkittävä, sillä etukontakti vaikuttaa aurinkokennon sähköisiin ominaisuuksiin. Virran häviömekanismit voidaan jakaa neljään komponenttiin, jotka on esitetty Kuvassa 16. Etukontaktikuvio aiheuttavaa varjostusefektin peittämällä osan etupinnasta, jolloin materiaaliin absorboituvien fotonien määrä vähenee. Lisäksi tehohäviöitä syntyy virran kulkiessa puolijohdemateriaalissa, metallijohtimissa ja liitoskohtien yli. [5] Emitterikerroksen materiaalista aiheutuu resistanssia virran liikkuaessa vaakasuoraan sormien välissä. Lisäksi metallikontaktin sisäinen resistanssi aiheuttaa osan häviöistä, samoin kuin metallin ja puolijohteen välinen liitoksessa syntyvä kontaktiresistanssi. [40]



Kuva 16 Metallikontaktin aiheuttamat virran häviömekanismit. 1) Emitterikerroksen resistanssi, 2) Metallisormen resistanssi, 3) Metalli-puolijohdeiliitoksen kontaktiresistanssi ja 4) Varjostuksesta aiheutuva häviö. Muokattu lähteestä [41]

Häviökomponenttien suuruutta voidaan arvioida seuraavilla kaavoilla:

$$p_{\text{emitteri}} = \frac{R_e J_{mp}}{12 V_{mp}} S^2 \quad (6)$$

$$p_{\text{metalli}} = \frac{1}{12} L_s^2 R_m \frac{J_{mp}}{V_{mp}} \frac{S}{W_F} \quad (7)$$

$$p_{\text{kontakti}} = \rho_c \frac{J_{mp}}{V_{mp}} \frac{S}{W_F} \quad (8)$$

$$p_{\text{varjostus}} = \frac{A_{\text{metalli}}}{A_{\text{kenno}}} \quad (9)$$

Etukontaktin aiheuttama kokonaishäviö saadaan laskemalla kaikki yllä mainitut komponentit yhteen. Symbolien selitykset on koottu Taulukkoon 2.

Taulukko 2 Häviömekanismien kaavoissa (6)–(9) käytetyt suureet ja symbolit. Muokattu lähteestä [40]

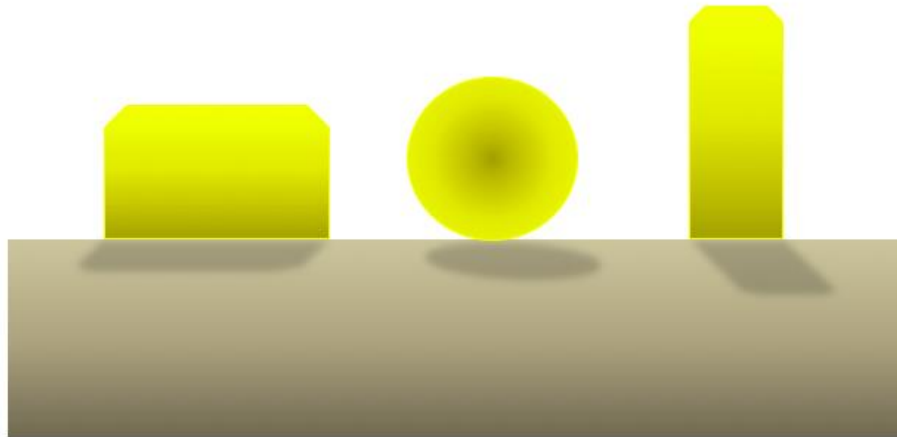
Symboli	Suure
p_{emitteri}	Emitterikerroksen aiheuttama häviö
p_{metalli}	Metalliosien sarjaresistanssin aiheuttama häviö
p_{kontakti}	Kontaktiresistanssin metallin ja puolijohteen välillä aiheuttama häviö
$p_{\text{varjostus}}$	Varjostuksen aiheuttama häviö
R_m	Sormien pintaresistanssi
R_e	Emittoivan kerroksen pintaresistanssi
ρ_c	Materiaalin ominainen kontaktiresistanssi
S	Kahden metallisormen välinen etäisyys
A_{metalli}	Metallointikuvion kokonaispinta-ala
A_{kenno}	Kennon pinta-ala
L_s	Sormen pituus
W_F	Sormen leveys
J_{mp}	Virran tiheys
V_{mp}	Jännite

Kun tarkastellaan yhtälöitä (1) – (4), voidaan todeta, että varjostuksen aiheuttama virran häviö $p_{\text{varjostus}}$ on suoraan verrannollinen metallointikuvion pinta-alaan, mutta toisaalta metallisormien välisen etäisyyden S kasvaessa myös kaikki kolme muuta häviön komponenttia (p_{emitteri} , p_{metalli} ja p_{kontakti}) kasvavat. Näin ollen sormien välisen etäisyyden kasvattaminen liian suureksi ei ole kannattavaa.

Kontaktikuvion sormien poikkileikkausta ja määrää optimoitaessa on tehtävä kompromissi sormen dimensioiden suhteen. Kaavassa (7) esiintyvä suure R_m voidaan laskea kaavalla

$$R_m = \rho \times \frac{l}{A_j}, \quad (10)$$

jossa ρ on johdinmateriaalin resistiivisyys, l johtimen pituus ja A_j johtimen poikkipinta-ala. [42] Johtimen resistanssi siis pienenee, kun sen poikkipinta-ala kasvaa. Koska leveä sormi lisää pinnan varjostusta, sormista tehdään usein kapeat ja korkeat. Lisäksi on tutkittu poikkileikkaukseltaan pyöreitä johtimia perinteisen nelikulmaisen mallin sijaan [43]. Kuvassa 17 havainnollistetaan, miten poikkipinta-alaltaan yhtä suuret, mutta eri muotoiset ratkaisut varjostavat kennon pintaa.



Kuva 17 Sormikuvion mahdollisia poikkileikkauksia.

Kaavojen (7) ja (10) mukaan metallikontaktin resistanssista aiheutuva häviö on suoraan verrannollinen johtimen materiaalin resistiivisyyteen. Metalleilla resistiivisyys on alhainen ja ne ovatkin erinomaisia materiaaleja kontaktien valmistukseen. Metallien välillä on kuitenkin eroja, joten metallikontaktin resistanssin suuruus vaihtelee metallista riippuen. Usein metallikontakteissa käytetään useampia eri kerroksia siten, että puolijohteen ja varsinaisen kontaktimetallin välissä on adheesiota parantava metalli, esimerkiksi nikkeli tai titaani [44]. Adheesion lisäksi on huomioitava puolijohteen ja metallikontaktin rajapinnan aiheuttama kontaktiresistanssi, josta aiheutuu häviötä kaavan (8) mukaisesti. Etukontaktia valmistettaessa metallin ja puolijohteen välinen liitoskohta pyritään aina valmistamaan ohmiseksi, jolloin liitos johtaa virtaa hyvin riippumatta liitoksen yli vallitsevasta jännitteestä. [17],[45] Liitoskohdissa tapahtuvia ohmisia häviöitä ei kuitenkaan täysin voida välttää. Hyviä kontaktimetalleja III–V-puolijohdeaurinkokennojen kontaktien valmistukseen ovat esimerkiksi kulta, titaani, hopea, kromi ja kupari, sillä

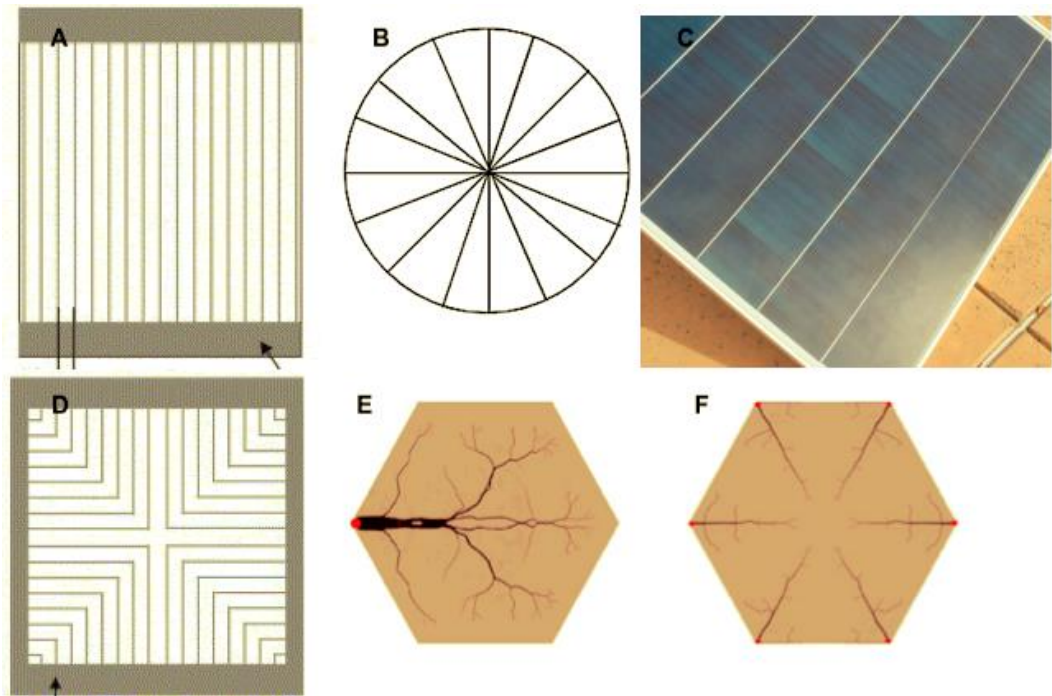
niiden kontaktiresistanssi on pieni. Valintaan vaikuttaa myös puolijohteen seostus, esimerkiksi p-tyyppiseen puolijohotteeseen sopii metalli, jolla on korkea työfunktio. [17]

Johtimen resistanssin arvoon vaikuttaa materiaalin lisäksi lämpötila, sillä resistiivisyys on lämpötilariippuvainen suure. Ympäristön lämpötilavaihtelut sekä kennon lämpeneminen tulee ottaa huomioon aurinkokennon häviöitä arvioitaessa. Kuten kaavasta (7) havaitaan, myös johtimessa kulkevan virran tiheys vaikuttaa häviön suuruuteen. [46]. Pinta-alaltaan pienissä moniliitosaurinkokennoissa ja erityisesti keskitetyissä CPV-kennoissa eräs keskeisimpiä haasteita on, että suuri virtamäärä korostaa jännitehäviöiden vaikutusta hyötysuhteeseen [8]. Keskitettyjen aurinkokennojen pienin mahdollinen virran häviö saavutetaan optimoimalla sekä varjostusefekti että koko kuvioinnin aiheuttama resistanssi [41]. Tässä diplomityössä on poistettu kennon aktiivisen, valoa absorboivan osan päältä ainoastaan varjostusta aiheuttava kokoojakisko lisäämättä sormien välistä etäisyyttä, jolloin yhteenlaskettu resistanssin arvo pienenee. Diplomityön konsepti esitellään tarkemmin luvussa 5.1.

4.2 Etukontaktin kuviointi

Tutkimusta etukontaktin eri kuviointimahdollisuuksista on tehty paljon, usein simulaatioiden avulla [6],[7],[8] kokeellisten lähestymistapojen ollessa harvinaisempia. Variaatiota haetaan esimerkiksi muuttamalla perinteisen lineaarisen sormikuvion sormien pituutta, muotoa ja lukumäärää sekä kokoojakiskojen paikkaa tai lukumäärää. Myös täysin uudenlaisia kontaktikuvioita on tutkittu.

Kuvassa 18 on esitetty muutamia tutkittuja ratkaisuja. Kuva 18-a esittää perinteisen, lineaarisen kahden kokoojakiskon mallin. Sen suorituskykyä vertailtiin eräässä tutkimuksessa simulaation avulla Kuvan 18-d mukaiseen kulmikkaaseen sormikuvioon. Tutkimuksen tuloksena todettiin, että kulmikkaan kuvion resistanssi oli pienempi kuin perinteisen lineaarisen sormikuvion [8]. Muutamassa tutkimuksessa on simulaation avulla vertailtu keskenään lineaarista kuviota malliin, jossa kokoojakisko on ympyrän muotoinen ja kennon aktiivisen osan ulkopuolella. [47],[48] Lineaarisen kuvion on todettu olevan laskennallisesti parempi vaihtoehto. [48]



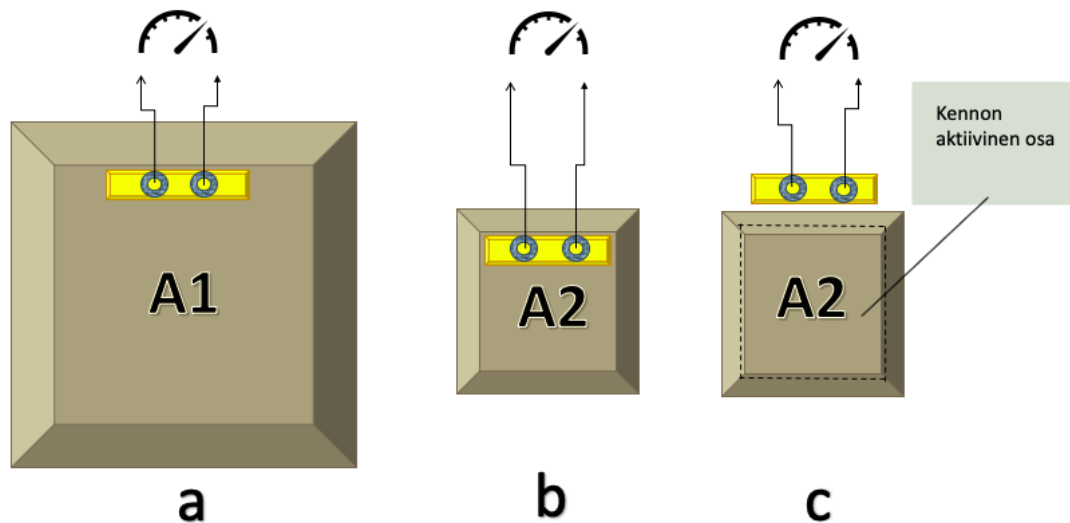
Kuva 18 a) Aurinkokennon perinteinen lineaarinen kuviointi. [8] b) Pyöreä kokoojakisko. [47] c) Paneeli, jossa kokoojakiskot puuttuvat. [43] d) Kulmikas sormikuvio [8] e), f) Heksagonaalinen kenno, jossa vapaamuotoinen sormikuvio. [6]

Kaupallisiin sovelluksiin tarkoitetuissa piipohjaisissa kennoissa on tyypillisesti kolme kokoojakiskoa. Eräät valmistajat ovat viime vuosina siirtyneet neljän tai viiden kokoojakiskon malliin, kun taas toiset ovat poistaneet kokoojakiskon kokonaan. [Pickerel] Myös katkonaista kokoojakiskoa on esitetty. Muutaman piipohjaisia aurinkokennoja valmistavan yrityksen tiedetään valmistavan aurinkokennoja, joista kokoojakisko on jätetty kokonaan pois (Kuva 18-c). [49], [50] Tämä lähestymistapa pyrkii parantamaan pikemminkin kokonaisen moduulin tehokkuutta yksittäisen kennon sijaan. Tekniikka vaatii siten paneelien yhdistämistä muutoin kuin kokoojakiskojen avulla. Eräs valmistaja on kehittänyt tarkoitukseen sopivia erityisiä kapeita johtimia [51], mutta markkinoilla on myös piipohjaisia kennoja, jotka yhdistetään moduuleiksi johtavan liiman avulla [52].

Myös perinteisistä lineaarisista kuvioista poikkeavia kontaktikuvioita on tutkittu. Kuvan 18 e- ja f-kohdissa on simuloituja etukontaktikuvioita, joissa sekä kennon että sormikuvion muoto on poikkeuksellinen. Tutkimuksessa on haettu inspiraatiota luonnossa esiintyvistä kuvioista ja tutkittu, voiko mallinnuksen avulla optimoida myös vapaampia kuvioita perinteisen lineaarisen sijaan. Loppupäätelmänä todetaan, että mallinnuksen avulla on mahdollista optimoida myös tällaisia kuvioita. [6]

Eräs valtaosasta poikkeava ratkaisu on tekniikka, jossa molemmat metallikontaktit on valmistettu kennon takapinnalle. Teoriassa tällä tavalla saavutetaan monia etuja verrattuna perinteiseen kaksinapaiseen ratkaisuun. Etupinnan varjostus poistuu kokonaan ja toisaalta resistiiviset häviöt vähenevät kontaktien pinta-alan ollessa suurempi. Lisäksi valon kanssa tekemisissä oleva pinta on koskematton, mikä puolestaan vähentää epäpuhtauksia ja siten rekombinaatiota. [73]

Aurinkokennon metallointikuviota suunniteltaessa myös tekniset rajoitteet asettavat reunaehdoja sormien ja kokoojakiskojen leveydelle. [40] Esimerkiksi hyvin kapeiden sormien valmistus kaupallisissa kennoissa on haastavaa, mutta aiheutta tutkitaan parhaillaan aktiivisesti. [53] Myöskään käytännön syistä kokoojakiskon dimensioita ei voi pienentää liikaa, sillä liitosjohtimien on mahduttava kokoojakiskolle. Kuvassa 19 esitetään periaatekuva kokoojakiskon asettelusta. Jos kenno on pinta-alaltaan suuri (a-kohta), kokoojakiskon viemä suhteellinen osuus on pieni. Kennon koon ollessa pienempi (b-kohta), kokoojakisko peittää pinta-alasta suhteellisesti suuremman osan. Siksi kokoojakiskon poistaminen kokonaan kennon aktiivisen osan päältä pienentää merkittävästi metallinkontaktin aiheuttamaa varjostusta, kuten Kuvasta 19-c havaitaan.



Kuva 19 Kokoojakiskon mahdollisia asetteluvaihtoehtoja.

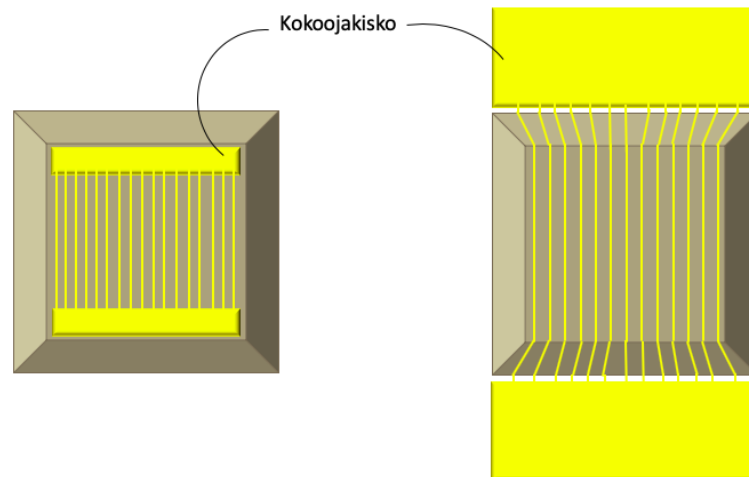
5. KOKEELLINEN OSUUS

Tämän työn aurinkokennokomponentit valmistettiin puhdastilalaboratoriossa, jossa ilmassa olevien hiukkasten määrää on rajoitettu. Puhtausluokituksesta riippuen tietyn kokoisten hiukkasten määrä voi olla esimerkiksi 832 kappaletta kuutiometrissä (ISO 5). Normaalissa huoneilmassa vastaava luku on 8 320 000 kappaletta. ISO-standardiluokituksen luku on sitä pienempi, mitä rajoitetumpaa puhdastilan ilman hiukkaskoostumus on. [54] Lisäksi, prosessointiolosuhteiden vakioimiseksi myös puhdastilalaboratorion ilman lämpötila ja kosteus pidetään määrättyllä tasolla [55]. Työn aurinkokennot valmistettiin Tampereen yliopiston puhdastilalaboratoriossa, jossa yleinen puhdastilaluokitus on ISO 6 ja litografiatilan luokitus ISO 5. Lämpötila laboratoriossa on noin 21 °C ja ilmankosteus 43 %.

Tässä luvussa esitellään ensin diplomityön konsepti luvussa 5.1. Luvussa 5.2 perehdytään tarkemmin kokeellisiin työmenetelmiin ja luvussa 5.3 esitellään työssä valmistettujen aurinkokennojen valmistusvaiheet. Lopuksi esitellään työssä käytettyjä aurinkokennojen karakterisointimenetelmiä luvussa 5.4.

5.1 Tutkittavan konseptin kuvaus

Tässä diplomityössä tutkitaan aurinkokennon etumetallikontaktin rakennetta, jossa sormikuvio on lineaarinen ja kokoojakisko on siirretty pois kennon aktiivisen osan päältä Kuvan 20 mukaisesti. Tavoitteena on valmistaa prototyyppi ja selvittää, onko konsepti mahdollinen käytännössä. Kuvassa 20 on esitetty perinteinen malli kokoojakiskoista aurinkokennon mesarakenteen eli aktiivisen osan päällä (kuvassa vasemmalla) sekä tässä työssä valmistettu rakenne (oikealla), jossa kokoojakiskot on siirretty mesarakenteen viereen.



Kuva 20 Vasemmalla perinteinen etukontaktikuvio, oikealla etukontaktin kokoojakisko mesan ulkopuolella.

Käytännössä kokoojakiskon siirtäminen aktiivisen osan ulkopuolelle edellyttää eristekerroksen kasvatusta mesarakenteen reunoille, sillä reunan yli kulkevat johtimet eivät saa oikosulkea kennoa. Eristekerroksen koostumuksen ja kerrospaksuuden tutkimus on osa diplomityötä. Prosessin tavoitteena on havainnoida eri työvaiheita ja niissä mahdollisesti ilmeneviä käytännön rajoitteita.

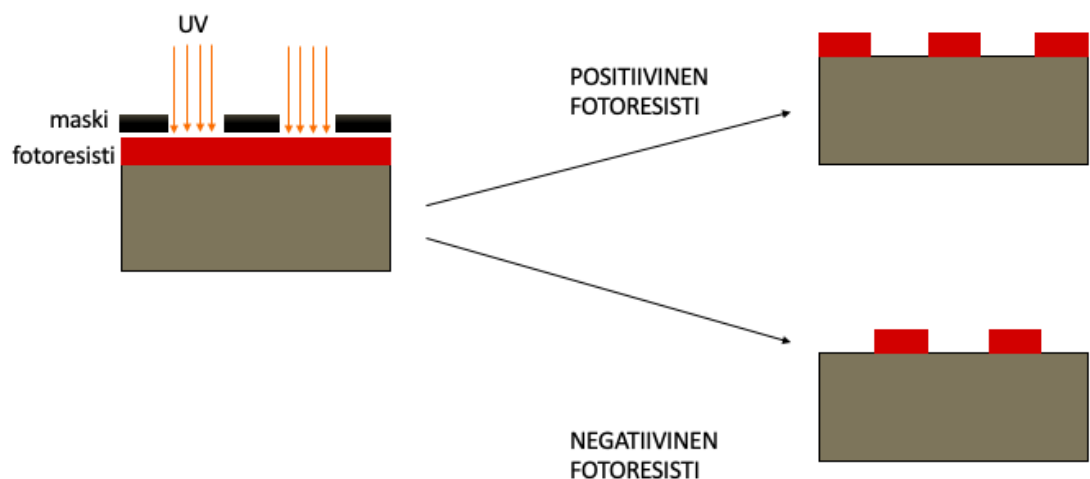
5.2 Työmenetelmät

5.2.1 Fotolitografia

Fotolitografiaa käytetään puolijohdekomponenttien valmistuksessa pintojen kuviointiin. Sen avulla voidaan valmistaa näytteen pinnalle fotoresistimaski, joka sisältää halutun muotoisia ja paksuisia kuvioita ja joka täten suojaa haluttuja alueita näytteen pinnalta. Tässä työssä fotoresistimaskia käytetään muun muassa mesarakenteen, metallikuvionnin sekä heijastuksenestopinnoitteen valmistamisessa.

Fotoresistimaskin valmistamiseksi näytteen päälle levitetään ensin fotoresisti spinnaukseksi kutsutussa työvaiheessa, jossa näytettä pyöritetään suurella nopeudella ja pinnoite levittyy näytteen pinnalle keskipakovoiman ansiosta. Fotoresisti on nestemäinen liuotimen ja polymeerin seos, jossa on mukana valoaktiivisia yhdisteitä. Nämä yhdisteet reagoivat ultraviolettivaloon (UV) kullekin fotoresistille ominaisella tavalla, minkä perusteella ne jaetaan polariteetiltaan positiivisiin ja negatiivisiin fotoresisteihin. Positiivisessa fotoresistissä UV-valolla valotetuilla alueilla tapahtuu polymeerin heikkenemistä, jolloin valottunut fotoresisti liukenee kehitteeseen. Negatiivinen fotoresisti puolestaan ristikilloittuu alueilta, joista se on valottunut, joko

valotuksen aikana tai valotuksen jälkeen tehtävän lämpökäsittelyn eli jälkipaiston aikana. Tällöin kehitteeseen liukenee puolestaan se osuus fotoresististä, joka ei ole valottunut. Kuvankääntöresistiä puolestaan voidaan käyttää joko positiivisen tai negatiivisen fotoresistin tapaan. [55] Tässä työssä käytettiin sekä positiivisia että negatiivisia fotoresistejä. Fotoresistin levitys tehtiin automaattispinnerillä (ATMsse GmbH-valmistajan OPTIcoat ST23+) ja valotus EVG 620-laitteistolla (valmistaja EV Group, E. Thallner GmbH). Positiivisen ja negatiivisen fotoresistin käyttäytyminen on esitetty Kuvassa 21.



Kuva 21 Valotettu alue muuttuu positiivisen fotoresistin tapauksessa liukenevaksi kehitteeseen, kun taas negatiivisen fotoresistin tapauksessa valottunut alue jää kehitteen jälkeen näytteen pintaan.

Spinnattaessa näyte kiinnitetään vakuumin avulla keskelle pyöritysalustaa ja sen päälle pipetoidaan fotoresisti. Alusta alkaa pyöriä hyvin nopeasti, useita tuhansia kierroksia minuutissa. Tällöin fotoresisti leviää ohueksi kerrokseksi näytteen pinnalle. Leviäminen kestää sitä kauemmin, mitä viskoosimpaa fotoresisti on ja mitä hitaampi spinnerin pyöritysnopeus on. Näiden parametrien avulla voidaan vaikuttaa fotoresistikerroksen lopputulokseen. Lisäksi kerrospaksuuteen vaikuttaa jäljelle jäävän liuottimen määrä fotoresistissä. Spinnauksen alussa se normaalisti pienenee voimakkaasti ja sen jälkeen saturoituu tiettyyn arvoon. Riippuen fotoresistin paksuudesta, jäljelle jäävä liuottimen pitoisuus on noin 10-35 %. Korkeammassa lämpötilassa pitoisuus edelleen laskee liuottimen haihtuessa. Tässä pehmeäpaistoksi kutsutussa työvaiheessa näyte laitetaan lämpölevylle (esimerkiksi 100 °C) muutamaksi minuutiksi, jolloin liuotin haihtuu. Jäljelle jäävä liuottimen pitoisuus on pehmeäpaiston jälkeen tyypillisesti 3-5 %. [55]

Fotoresistikerroksen valmistamisen jälkeen fotoresisti valotetaan fotomaskin läpi halutunlaisten kuvien muodostamiseksi. Positiivisen fotoresistin tapauksessa

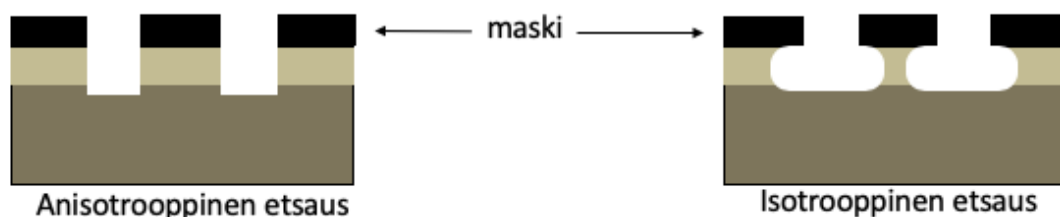
fotomaskin kuvio toistuu fotoresistiin, kun taas negatiivisen fotoresistin tapauksessa muodostunut kuvio on päinvastainen fotomaskin kuvioon verrattuna. Valotuksen jälkeen näyte kehitetään liuottimessa, kunnes liukeneva osuus fotoresististä on poistunut näytteen pinnalta. Toisinaan kehityksen jälkeen näytteelle tehdään lisäksi kovapaisto, jotta valmistettu fotoresistimaski olisi tulevan etsauksen aikana kestävämpi. [55]

5.2.2 Etsaus

Etsaus on materiaalia poistava tapa valmistaa näytteeseen tietyn muotoisia kuvioita ja rakenteita. Tässä työssä etsausta käytetään valmistettaessa näytteisiin sähköisesti eristettyjä alueita eli mesarakenteita, dielektrikerrosten poistamiseen sekä GaAs-kerroksen poistamiseen kennon ikkunakerroksen päältä, sillä se on tarpeeton muualla kuin valmistettujen kontaktien alla. Etsausta voidaan käyttää materiaalikerrosten poistamisen lisäksi myös puolijohdekiekkojen kiillotukseen, pinnan epäpuhtauksien poistamiseen ja materiaalin kidevirheiden tarkasteluun. Etsausta luonnehditaan eri parametrien, kuten etsausnopeuden, selektiivisyyden ja lopputuloksen tasalaatuisuuden avulla. [56] Menetelmä voidaan edelleen jakaa märkä- ja kuivaetsaukseen. Märkäetsauksella tarkoitetaan etsausmenetelmiä, joissa etsaus tapahtuu liuoksessa eli etsantit ovat nestemäisessä muodossa, kun taas kuivaetsausmenetelmissä etsantit ovat kaasumaisessa muodossa esimerkiksi plasmaolosuhteissa. Tämän luvun lopussa Taulukossa 3 vertaillaan kuiva- ja märkäetsausmenetelmiä keskenään.

Etsauksen selektiivisyydellä tarkoitetaan, että näytteen pinnan tietyt komponentit etsautuvat nopeammin kuin toiset. Tätä hyödynnetään käyttämällä hitaammin etsautuvaa materiaalia, esimerkiksi fotoresistiä, dielektriä tai metallia, maskina niiden alueiden päällä, joiden ei haluta etsautuvan. [57] Lisäksi selektiivisyys mahdollistaa esimerkiksi näytteen päällimmäisen kerroksen etsauksen siten, että alla olevat kerrokset säilyvät koskemattomina. Esimerkiksi tässä työssä kennorakenteen kontakti-GaAsin etsaus perustuu selektiivisyyteen. Tarvittaessa voidaan myös käyttää nonselektiivistä etsanttia, jolloin kaikki näyterakenteen puolijohdekerrokset etsautuvat samalla etsantilla [58].

Etsauksen nopeuden ja selektiivisyyden lisäksi on oleellista tietää, mihin suuntaan pinnan suhteen etsaus tapahtuu. Jos reaktio etsaa pintaa ainoastaan kohtisuoraan, etsauksen sanotaan olevan täysin anisotrooppista. Täysin isotrooppinen etsaus taas etenee pintaan nähden sekä pysty- että vaakasuunnassa samalla nopeudella. Molempien reaktiotyyppien etsausprofiili on esitetty Kuvassa 22. Useimmiten etsaustulos on kuitenkin jotain täysin isotrooppisen ja täysin anisotrooppisen etsauksen väliltä. [57]



Kuva 22 Etsauksen suunta voi olla pysty- ja vaakasuoraan eli isotrooppinen tai ainoastaan pystysuuntainen eli anisotrooppinen. Selektiivisessä etsauksessa maski ei etsaannu.

Etsaus koostuu kolmesta vaiheesta. Ensimmäisessä vaiheessa etsaukseen vaadittavat reaktiiviset molekyylit kulkeutuvat etsattavalle pinnalle. Seuraavassa vaiheessa etsattavan pinnan ja etsaavan komponentin välillä tapahtuu kemiallinen reaktio. Kolmannessa ja viimeisessä vaiheessa reaktiotuotteet kulkeutuvat pois pinnalta. [57] Puolijohteen märkäetsauksessa keskimmaisessä vaiheessa pinnan atomit hapettuvat ja reaktiotuotteena syntyneet oksidit liukenevat pois pinnalta kolmannessa vaiheessa [56]. Usein märkäetsausta käytetään erilaisten profiilien muodostukseen, selektiiviseen etsaukseen ja pinnan kiillotukseen. Profiilinmuodostuksessa sekä etsattavan materiaalin kidesuunnalla että ympäröivällä lämpötilalla on suuri merkitys etsausnopeuteen ja siten lopullisen etsausprofiilin muotoon. [57] Myös liuoksen sekoituksella etsauksen aikana on vaikutus lopputulokseen, sillä sekoitus nopeuttaa reaktiotuotteiden poistumista näytteen pinnalta [59].

Galliumarsenidin etsaukseen tyypillisesti käytetty yhdiste on vetyperoksidi (H_2O_2), jota voidaan käyttää joko laimeana liuksena, hapon ja vetyperoksidin liuksena tai yhdessä emäksen kanssa neutraalina liuksena. Näistä jälkimmäisestä esimerkki on $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ – liuos, jossa vetyperoksidi muodostaa oksideja yhdessä galliumin ja arseenin kanssa ja ammoniakkin (NH_3) reagoidessa oksidien kanssa ne liukenevat edelleen pois etsattavalta pinnalta. Voimakas vetyperoksidin ja hapon muodostama liuos puolestaan nopeuttaa etsausreaktion kinetiikkaa. [57]

Kuivaetsaus käsittää etsaustekniikat, joissa etsantit ovat kaasumaisia. Kuivaetsaukseen luetaan reaktiivinen kaasuetäus (RIE, engl. *reactive ion etching*), ionijyrsintä, elektronisyklotroniresonanssi ja induktiivisesti kytketty plasma (ICP, engl. *inductively coupled plasma*). [60] Tässä työssä ICP-etsausta hyödynnetään mesarakenteen valmistuksessa ja RIE-etsausta dielektrin poistamisessa mesarakenteen päältä.

Plasma, joka koostuu osin tai täysin ionisoituneista kaasumolekyyleistä, edesauttaa etsausreaktion etenemistä. Lisäksi plasman ionisoituneet atomit tai molekyylit pommittavat näytteen pintaa. Etsaustulos voi näin ollen olla seurausta kemiallisesta reaktiosta, fysikaalisesta reaktiosta (ionipommitus) tai näiden yhdistelmästä. Plasman aikaansaamassa kemiallisessa reaktiossa etsaavat molekyylit voivat olla joko alun perin herkästi reagoivia tai reaktiivisia molekyylin osia. Fysikaalisessa etsauksessa plasman aiheuttamat ionit poistavat atomi kerrallaan puolijohdemateriaalia etsattavalta pinnalta. Jos ionien energia jää alle 10 eV:n, ionit absorboituvat puolijohdemateriaalin pintaan aiheuttaen sen lämpenemistä ja vaurioita. Jos energia on riittävän korkea (yli 10 eV), ionit tunkeutuvat syvälle puolijohdemateriaaliin. [57]

Plasman elektronien lämpötila voi olla huomattavasti korkeampi kuin esimerkiksi nesteiden tai kiinteiden aineiden. Tämä mahdollistaa nopeampia ja muulla tavoin mahdottomia reaktioita. Sopivan etsauskaasun valinta riippuu toivotusta lopputuloksesta. Jos tavoitteena on anisotrooppinen lopputulos eli ainoastaan fysikaalinen etsaus, käytetty kaasu ei saa muodostaa kemiallisesti aktiivisia yhdisteitä plasmassa. Tämä rajoittaa käytetyt kaasut jalokaasuihin, joista tyypillinen valinta on argon. Lisäksi etsauksessa syntyvien reaktiotuotteiden taipumus haihtua on otettava huomioon kaasun valinnassa. Jos reaktiotuotteet eivät haihdu pois pinnalta, muodostuu epätasainen etsaustulos. III–V- puolijohteita etsataan usein klooripohjaisilla seoksilla. Myös jodi- ja bromipohjaisia ratkaisuja on kokeiltu. Halogeenien valinta perustuu siihen, että kloori, jodi ja bromi etsaavat III–V-puolijohteita myös molekulaarisena esiintyessään. [57] Tässä työssä käytettyjä kaasuja olivat argon ja booritrikloridi, joita käytettiin ICP-etsauksessa Oxford Instrumentsin valmistamalla Plasmalab-laitteistolla. Lisäksi happiplasmaa käytettiin fotoresistijäämien puhdistukseen saman valmistajan Reactive Ion Etching (RIE) Plasmalab System 100- laitteistolla. RIE-laitteella etsattiin myös dielektri mesarakenteiden päältä trifluorimetaanin ja argonin avulla.

Kuivaetsauksen etenemistä kerrosrakenteessa voidaan tarkkailla spektrofotometrin avulla mittaamalla pinnan heijastusta. Käytetyn lasersäteen heijastus näytteen pinnalta muuttuu etsattavien materiaalin taitekertoimien ja kerrospaksuuksien funktiona. Menetelmän haasteena on, että määrittäminen voidaan tehdä ainoastaan hyvin pieneltä alueelta. [57] Useiden alueiden tarkkailu samanaikaisesti ei siis onnistu, vaikka näytteen pinnan eri alueilla saattaa olla eri etsausnopeus. Näin ollen lasersäteiden sijoituspaikka on valittava tarkkaan. Tämän työn näytteiden etsausta seurattiin mesarakenteen valmistuksessa ICP-etsauksen aikana siten, että lasersäde asetettiin mahdollisimman keskelle näytettä kohtaan, jossa ei ole resistiä.

Suurin ero kuiva- ja märkäetsauksen välillä on kuivaetsauksessa esiintyvä ionien aiheuttama säteily. Se mahdollistaa etsauksen näytteen pinnan normaalin suuntaisena, jolloin voidaan valmistaa pienempiä ja tarkempia kuvioita kuin märkäetsauksella. Kuitenkin ionien aikaansaama säteily aiheuttaa aina vaurioita etsattavaan puolijohteeseen ja näin ollen heikentää sen sähköisiä ominaisuuksia. Vauriot voivat olla esimerkiksi vakansseja, dislokaatioita, pinnan karheutta ja epäpuhtauksia. Tietyillä toimenpiteillä vaurioita voidaan myös korjata. Esimerkiksi märkäetsaus kuivaetsauksen jälkeen voi jopa täysin palauttaa materiaalin sähköiset ominaisuudet. Koska märkäetsaus on tyypillisesti isotrooppista, lopputulos ei kuitenkaan ole tarkasti kontrolloitavissa. On kuitenkin todettu, että vähentämällä kuivaetsauksen ionien energiaa myös vaurioiden määrä vähenee. [57] Kuiva- ja märkäetsausta vertaillaan Taulukossa 3.

Taulukko 3 Vertailu kuiva- ja märkäetsaustekniikoiden välillä. Muokattu lähteestä [57]

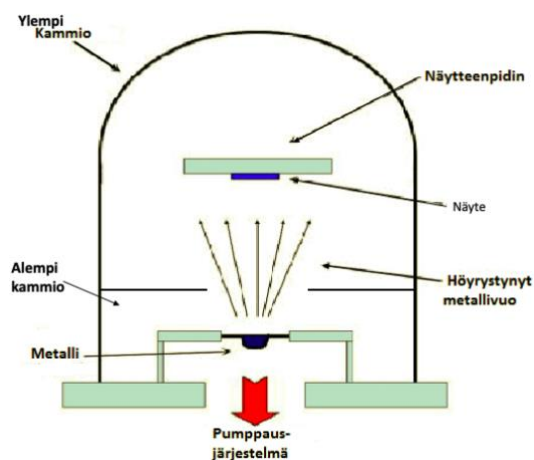
	Märkäetsaus	Kuivaetsaus
Etsausnopeuden kontrollointi	Kemiallisen etsauksen kinetiikkaa säädellään etsausliuoksen laimennussuhteella ja diffuusiota liuoksen viskositeetilla.	Plasman säädettäviä parametreja ovat radiotaajuuden teho ja kaasun paine.
Etsausjäljen tasalaatuisuus	Hyvä, mutta suuret korkeuserot pinnan muodoissa voivat johtaa epätasaiseen etsausjälkeen.	Melko hyvä.
Selektiivisyys	Hyvä.	Kemiallisessa etsauksessa hyvä, fysikaalisessa etsauksessa hyvin alhainen.
Etsaus pinnan normaalin suuntaisesti	Isotrooppista tai kiteen rakenteesta riippuvaa.	Kemiallinen etsaus isotrooppista tai kiteen rakenteesta riippuvaa. Fysikaalinen etsaus anisotrooppista.
Pienin mahdollinen yksityiskohta	~ 1 µm	< 10 nm
Pinnanlaatu	Hyvä.	Kemiallisessa etsauksessa melko hyvä, fysikaalisessa etsauksessa huono.

5.2.3 Metallointi

Aurinkokennojen metallikontaktit voidaan valmistaa usealla eri tekniikalla, esimerkiksi sputteroimalla, höyrystämällä, 3D-tulostuksella tai elektrolyysin avulla tapahtuvalla pinnoituksella [62],[63]. Tässä työssä kontaktit valmistettiin elektronisuihkuhöyrystyksellä Mattila-metallointilaitteistolla (*Metallization Mattila*).

Elektronisuihkuhöyrystyksessä näyte asetetaan metallointilaitteeseen, jossa on kaksi kammiota päällekkäin. Alemmassa kammiossa on elektronitykki ja höyrystettävä metalliaihiot upokkaassa. Ylempään kammioon asetetaan näyte. Alemman kammion elektronisuihku pommittaa metalliaihiota, joka osittain sulaa. Näin höyrystyvät metalliatomit kulkeutuvat kammiossa pystysuoraan ahiosta näytteen pinnalle, johon ne muodostavat yhtenäisen, ohuen kerroksen. Paine kammiossa on tyypillisesti alle 10⁻⁴ Torria. [64] Höyrystyksen aikana kammioden välissä oleva suljin on auki, jotta höyrystyvä metalli saavuttaa näytteen pinnan. Näytekammion ollessa avoinna suljin on kiinni, jotta alemman kammion paine pysyisi alhaisena. Upokkaita voidaan siirtää laitteiston sisällä kammion ulkopuolelta käsin, mikä mahdollistaa useamman eri metallikerroksen höyrystyksen.

Alhainen paine on höyrystyksen aikana tarpeen kontaminaation välttämiseksi, ja sen arvo riippuu elektronitykin ja metalliaihiot välisestä etäisyydestä. [65] Elektronisuihkun kiihdyttämiseen voidaan käyttää eri lähteitä, esimerkiksi termistä emissiota, kenttäemissiota tai anodikaarimetodia. Lähteen avulla elektronit saavat huomattavan paljon liike-energiaa, ja osuessaan kohdemateriaaliin menettävät energiansa erittäin nopeasti. Tämä johtaa metallin sulamiseen ja edelleen höyrystymiseen. Kuvassa 23 on esitetty metallointilaitteen toimintaperiaate.



Kuva 23 Kaaviokuva metallointilaitteen toimintaperiaatteesta. Muokattu lähteestä [64]

Elektronisuihkuhöyrystyksen vahvuuksia ovat muun muassa korkea höyrystysnopeus ja suhteellisen yksinkertainen ja halpa laitteisto. Parhaiten tekniikka soveltuu tulenkestävien materiaalien - kuten keraamien, lasien ja metallien - höyrystykseen. Menetelmä ei kuitenkaan sovellu useampaa eri komponenttia sisältävien materiaalien höyrystykseen, sillä komponenteilla on usein eri sulamispisteet ja höyrynpaineet. [64]

5.2.4 Dielektrikerroksen valmistus

Työssä valmistetaan eristekerros aurinkokennon mesarakenteen reunalle. Eristekerroksen kasvatus tapahtuu PECVD-laitteella (engl. *plasma enhanced chemical vapor deposition*), jossa ohutkalvo muodostuu plasmaolomuodossa olevien kaasujen reagoiessa näytteen pinnalla noin 250 °C – 350 °C lämpötilassa [66]. Työssä käytettävä laitteisto on Oxford Instrumentsin valmistama Plasmalab 80 Plus-järjestelmä.

Eristekerroksen riittävän koostumuksen määrittämiseksi tehtiin tutkimus, jossa vertailtiin yhteensä kuuden eri eristerakenteen sähkönjohtavuutta. Kirjallisuuteen ja aikaisempaan kokemukseen perustuen eristeiksi valikoituivat piidioksidi (SiO_2) ja piinitridi (SiN_x), joiden kerrospaksuutta optimoitiin. Tutkitut yhdistelmät ja niiden paksuudet on koottu Taulukkoon 4.

Taulukko 4 Tutkitut eristekerrokset ja kerrospaksuudet.

<i>Eriste</i>	<i>Paksuus [nm]</i>
SiN_x	300
SiO_2	300
$\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$	150/150/150
SiN_x	100
SiO_2	100
$\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$	300/300

Tutkimus toteutettiin valmistamalla p-GaAs – substraatille samanlaiset mesarakenteet kuin varsinaisessa prosessissa. Sen jälkeen eri eristerakenteet kasvatettiin näytepalojen pinnalle ja metallikontaktit valmistettiin näytteiden etu- ja takapinnoille. Näytteiden sähkönjohtavuutta mitattiin virta-jännitemittauksilla.

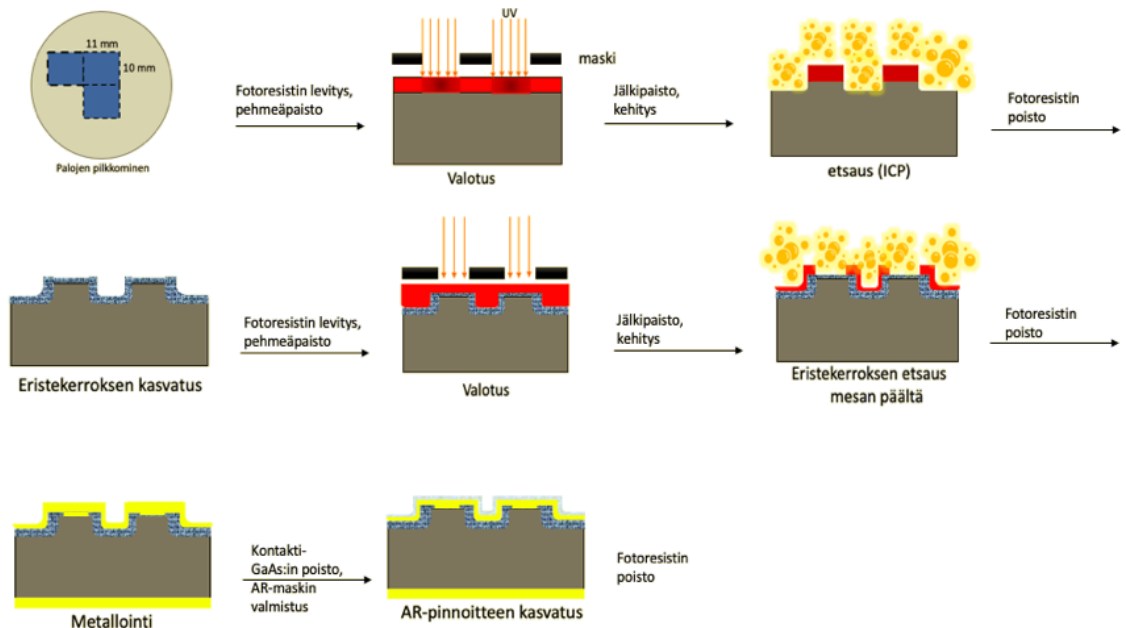
5.2.5 Heijastuksenestopinnoitteen valmistus

Osa aurinkokennon pintaan osuvasta säteilystä heijastuu takaisin eli pois kennon pinnalta. Tämä vähentää kennoon absorboituneiden fotonien määrää ja on siten epätoivottu ilmiö. Takaisinheijastusta pyritään vähentämään

heijastuksenestopinnoitteella. AR-pinnoite on ohutkalvo, joka voidaan kasvattaa kennon päälle yhtenä tai useampana kerroksena. Aurinkokennojen ohella AR-pinnoitetta käytetään muun muassa linssien valonläpäisevyyden parantamiseen ja autojen kojelaudan heijastuksen pienentämiseksi. AR-pinnoitteen toiminta perustuu sekä pinnoitteen että pinnoitettavien materiaalien taitekertoimiin ja kerrospaksuuksiin. Valo heijastuu kahden materiaalin rajapinnasta, mikäli materiaalien taitekertoimien erotus on liian suuri. Lisäämällä AR-pinnoitekerroksia rajapinnan kokonaisheijastusta voidaan pienentää. [67] Tyypillisesti pinnoitemateriaaleina käytetään dielektrejä. Tässä työssä AR-pinnoitteen kasvatus tapahtuu elektronisuihkuhöyrystyksellä vastaavalla laitteistolla (Instrumentti Mattila Electron Beam Evaporator) kuin luvussa 5.2.3 kuvattu metallointilaitteisto.

5.3 Työvaiheet

Tässä luvussa esitellään prosessin työvaiheet, ensin Kuvan 24 avulla ja sanallisesti. Kuvassa 24 nähdään mesarakenteen ja dielektrin valmistus sekä kontaktien metallointi ja näytteen heijastuksenestopinnoitus.



Kuva 24 Prosessikaavio, jossa esitetty tärkeimmät työvaiheet.

Näyttemateriaalina työssä on p-tyyppisesti seostetulle GaAs-substraatille MBE-menetelmällä kasvatettu kolmiliitoskenno $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{GaInNAsSb}$. Prosessin alussa näyttemateriaalista pilkottiin sopivan kokoiset palat Dynatex-laitteella. Laitteisto tekee timanttikynällä lyhyen viillon puolijohdekiekon pintaan. Viilto tehdään kiekon kidesuunnan mukaisesti, jolloin särö etenee niin ikään tarkasti kidesuuntien mukaan.

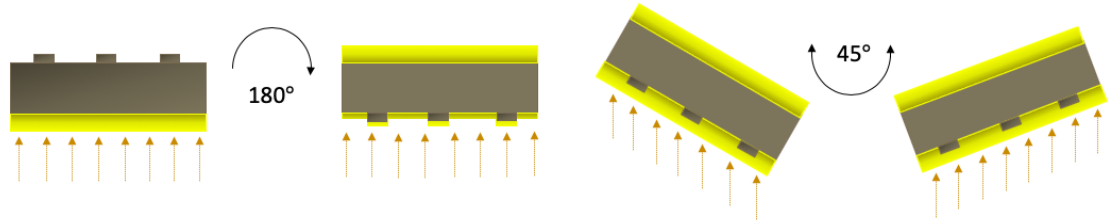
Tässä tapauksessa kiekosta pilkottiin kolme näytepalaa kooltaan $10 \times 11 \text{ mm}^2$. Lisäksi ylimääräiseksi testipalaksi pilkottiin vastaavan kokoinen pala GaAs-substraattia, jolle kaikki prosessointivaiheet valmistettiin ensimmäisenä. Ennen seuraavaa vaihetta näytepaloille suoritettiin pesu asetonilla ja isopropanolilla epäpuhtauksien ja leikkauspölyn poistamiseksi.

Seuraavaksi näytteisiin valmistettiin mesarakenteet, jotka ovat poikkileikkausprofiililtaan suurin piirtein suorakulmioita ja ylhäältä kuvattuna neliön tai suorakulmion muotoisia. Mesakuviot valmistettiin näytteisiin fotoresistin avulla. Näytteet kuivaetsattiin kennorakenteen läpi substraattiin asti, fotoresisti poistettiin ja näytteet puhdistettiin kemiallisesti, jolloin fotoresistin suojaamat alueet jäivät profiililtaan korkeammiksi kuin muut alueet. Jäljelle jäävä mesarakenne on sähköisesti eristetty ympäristöstään ja toimii kennon aktiivisena osana.

Seuraavaksi mesarakenteiden reunoille valmistettiin eristekerros piidioksidista ja piinitridistä. Eristekerrokset kasvatettiin näytteisiin koko etupinnalle PECVD-laitteella. Sen jälkeen fotolitografian avulla valmistettiin fotoresistimaski, joka suojaa pinnan eristekerrosta kaikkialta muualta paitsi mesarakenteen päältä. Tällöin etsauksen aikana ainoastaan mesarakenteen päällä oleva osuus eristekerroksesta poistuu. Mesakuvion päälle kohdistettava maski eristeen etsausta varten oli erittäin kriittinen työvaihe, sillä maskin on osuttava tarkoin mesakuvion keskelle, jotta eristekerroksen avaus ei osu mesarakenteen reunalle. Tämä voisi johtaa kennorakenteen oikosulkeutumiseen, mikäli reunan eristys ei olisi kunnossa metallijohdinten alla. Tästä syystä maskissa oli eristereunuksen kuviointiin kolme eri kokoista kuviota: eristekerroksen avauksen koko oli joko $5 \text{ }\mu\text{m}$, $10 \text{ }\mu\text{m}$ tai $20 \text{ }\mu\text{m}$ pienempi kultakin reunalta mesakuvioon nähden. Kaikki kuviot kohdistettiin mahdollisimman huolellisesti. Kun kohdistus oli valmis, näytteet kuivaetsattiin RIE-laitteella ja jäljelle jäänyt fotoresisti poistettiin.

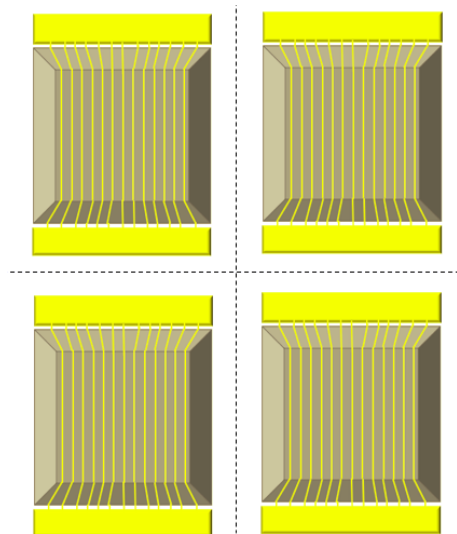
Näytteiden etu- ja takakontaktien valmistus aloitettiin valmistamalla etukontaktin sormikuvio fotolitografian avulla. Valotusvaiheessa fotomaski kohdistettiin huolellisesti jo valmistettujen mesakuvioden päälle. Juuri ennen metallointilaitteeseen asettamista näytteiden pinnalta poistettiin oksidikerros, joka syntyy puolijohdemateriaalin pintaan sen ollessa kosketuksissa ilman hapen kanssa. Oksidinpoisto tehtiin ammoniumhydroksidin vesiliuoksella. Seuraavaksi näytteet asetettiin näytteenpitimessä metallointilaitteeseen. Näytteenpidin on metallinen kehikko, jota voidaan pyörittää metallointilaitteen sisällä ulkoa käsin. Tällä tavoin näytteiden molemmat puolet on mahdollista metalloida ilman, että kammio avataan. Takapinnalle höyrystettiin ensin 50 nm titaania, sen jälkeen toiset 50 nm platinaa ja lopuksi 100 nm kultaa. Seuraavaksi näytteenpidin käännettiin 180° ja näytteiden etupuolelle höyrystettiin 10 nm nikkeliä ja 200 nm kultaa. Nikkeli parantaa

adheesiota puolijohteen ja kullan välillä [68]. Osa kultakerroksesta höyrystettiin siten, että näytteenpidin käännettiin 45° sekä myötä- että vastapäivään, jolloin metallikerros kasvaa myös sormikuvion ja mesan reunoille Kuvan 25 mukaisesti.



Kuva 25 Metallin höyrystys etu- ja takapinnoille

Metalloinnin jälkeen ylimääräiset metallit poistettiin näytteen etupinnalta sormikuvion ympäriltä upottamalla näytteet liuottimeen, jonka ansiosta fotoresisti metallikerroksen alla liukeni pois vieden mennessään sen päälle höyrystyneet metallit. Seuraavassa vaiheessa näytteiden pinnalta poistettiin kontakti-GaAs, joka edesauttaa hyvän kontaktin syntymistä metallisten kontaktien ja puolijohteen liitoskohtaan. Ikkunakerroksen päällä kontakti-GaAs on kuitenkin tarpeeton, joten se poistettiin ennen heijastuksenestopinnoitteen höyrystystä. AR-pinnoite kasvatetaan näytteen pinnalle poislukien kokoojakiskot, sillä mittauspinnit asetetaan niiden päälle virta-jännitemittauksia tehdessä. Heijastuksenestopinnoite, eli $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -kerrokset höyrystettiin lopuksi näytteiden pinnalle. Pinnoituksen jälkeen fotoresisti poistettiin ja kennojen pilkkomisen ajaksi levitettiin resistisuoja. Kuvassa 26 nähdään kennojen erottelu toisistaan ja mittausalustaan liittäminen, jonka jälkeen I - V -mittaukset tehtiin mittausneulojen avulla. Kaikkia kennoja ei liitetty mittausalustaan, sillä niille tehtiin mittaukset koetinneuloilla suoraan kokoojakiskon päältä.



Kuva 26 Prosessoinnin lopuksi kennot erotellaan toisistaan.

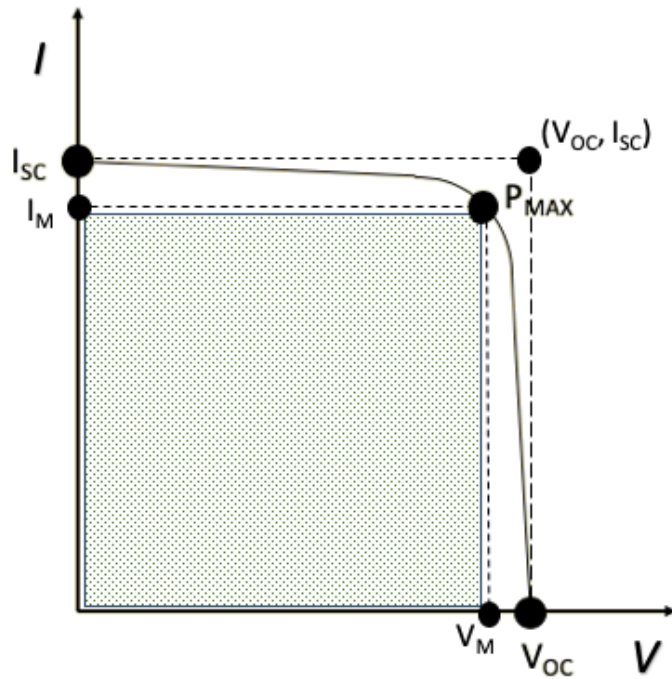
5.4 Karakterisointi

Aurinkokennojen karakterisointiin käytettiin tässä työssä muun muassa pyyhkäisyelektronimikroskooppia, optista mikroskooppia, profilometriä ja virtajännitemittauksia. Mittausten avulla voidaan arvioida kennojen suorituskykyä ja vakioimalla ympäristön olosuhteet myös verrata kennoja toisiinsa. Aurinkokennojen virtajännitekäyttäytymiseen perehdytään luvussa 5.4.1. Lisäksi optista mikroskooppia hyödynnetään usein prosessoinnin aikana, sillä sen avulla voidaan havaita mahdollisia poikkeamia tai varmistua työvaiheen onnistumisesta. Optisen mikroskoopin erotuskyky ei kuitenkaan yllä samaan tarkkuuteen pyyhkäisyelektronimikroskoopin eli SEM:in (engl. *scanning electron microscope*) kanssa, jolla voidaan nähdä mikrometrien suuruusluokan yksityiskohtia. Esimerkiksi tässä työssä valmistetun eristekerroksen tarkka sijainti mesarakenteen suhteen on mahdollista varmistaa ainoastaan SEM:in avulla. Elektronimikroskoopin käyttö saattaa kuitenkin vahingoittaa näytteen pintaa, joten sen käyttö useassa eri prosessoinnin vaiheessa ei ole suotavaa. Tästä syystä tässä työssä valmistettiin rinnakkaisnäyte, jonka tarkoitus oli muun muassa SEM-karakterisointi. Tarkemmin SEM:in avulla kuvantamisesta kerrotaan luvussa 5.4.2.

Optisen mikroskoopin lisäksi nopea ja hyvin suoraviivainen työkalu aurinkokennojen prosessoinnin aikana on profilometri, jonka avulla saadaan tietoa kennon pinnan korkeuseroista. Profilometri piirtää pinnanmuodoista kuvaajan ohuen neulan avulla, joka asetetaan näytteen pinnalle. Mittaus ei vahingoita näytteen pintaa ja sen avulla voidaan esimerkiksi varmistua etsaustuloksen riittävästä syvyydestä tai fotoresistikerroksen paksuudesta.

5.4.1 Virtajännitemittaukset

Aurinkokennojen toimintaa voidaan karakterisoida virtajännitemittauksilla (I - V -mittaukset). Mittauksissa muutetaan jännitettä jollakin vaihteluvälillä ja mitataan kennon tuottamaa tai kuluttamaa virtaa. Mittausten tuloksista piirretään I - V -kuvaaja, josta saadaan tietoa aurinkokennon sähköisestä toiminnasta ja jonka pohjalta voidaan määrittää myös aurinkokennon hyötysuhde. Mittausten avulla aurinkokennon toimintaa voidaan tutkia joko valaistuna tai pimeässä. [58] Kuvassa 27 on esitetty I - V -kuvaajasta määritettäviä parametreja.



Kuva 27 *I-V-kuvaajalta määritetyt pisteet I_{SC} , V_{OC} , I_M ja V_M rajaavat yhdessä pisteiden (V_{OC}, I_{SC}) ja P_{MAX} kanssa kaksi suorakulmiota. Suorakulmioiden suhde on täyterroin.*

I-V-kuvaajan piste I_{SC} eli oikosulkuvirta edustaa tilannetta, jolloin jännite on nolla ja aurinkokennon napojen välinen resistanssi on niin ikään nolla. Oikosulkuvirta on suurin mahdollinen kennon tuottama virta. Fotonien synnyttämät varauksenkuljettajat kulkeutuvat eri puolille pn-liitosta tyhjennysalueen sähkökentän ansiosta, kuten Kuvassa 7. Varausten kertyminen kuitenkin heikentää sähkökentän voimakkuutta, ja lopulta alueen erotuskyvyn lakaessa maksimijännite saavutetaan pisteessä, joka on merkitty V_{OC} eli tyhjäkäyntijännite. Tällöin aurinkokennon napojen välinen resistanssi on ääretön. Piste P_{MAX} puolestaan vastaa aurinkokennon maksimitehoa, joka on siis virran ja jännitteen suurin mahdollinen tulo. Maksimitehoa vastaavia virran ja jännitteen arvoja merkitään I_M ja V_M . [69]

Kun jännitteen arvo kasvaa hieman nollan yläpuolelle, virran arvo alkaa laskea oikosulkuvirran arvosta, mutta hyvin maltillisesti. Tällöin varausten kertymistä tapahtuu pn-liitoksen eri puolille, mutta varausten purkautuminen on hallitseva ilmiö. Pisteessä P_{MAX} tilanne muuttuu päinvastaiseksi. Virran arvo laskee nopeasti, ja varausten kertyminen on hallitseva ilmiö. Lopulta saavutetaan piste V_{OC} . [69]

Kuvaan 27 on merkitty piste (V_{OC}, I_{SC}) , joka rajaa suorakulmion muotoisen alueen yhdessä oikosulkuvirran ja tyhjäkäyntijännitteen kanssa. Vastaavasti pinta-ala, joka on määritetty pisteiden I_M , P_{MAX} ja V_M avulla, rajaa niinikään suorakulmion muotoisen alueen. Näiden kahden pinta-alan avulla määritellään niin kutsuttu täyterroin *FF* (engl. *fill factor*) siten, että

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{V_{MIM}}{V_{oc}I_{sc}}. \quad (11)$$

Täytekerroin on siten lukuarvo aina nollan ja yhden välissä. Mitä suurempi täyttekertoimen arvo on, sitä lähempänä kennon toiminta on ideaalista käyttäytymistä. [69] Pisteen P_{MAX} avulla määritetään myös kennon hyötysuhde η siten, että

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{OTTO}}, \quad (12)$$

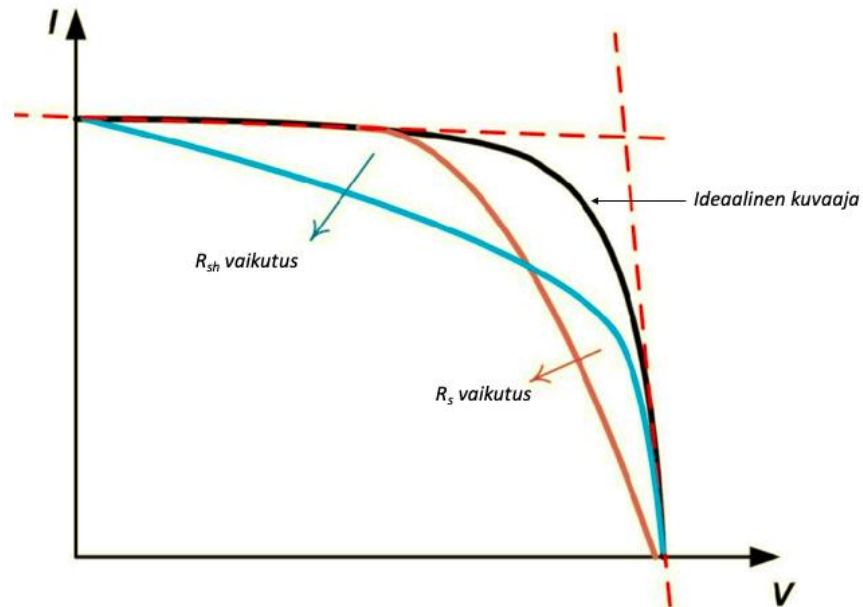
jossa P_{OTTO} on aurinkokennolle saapuva teho. [58]

Ulkoisten olosuhteiden vaikutus nähdään aurinkokennon virta-jännitekäyttäytymisessä. Merkittävimmät olosuhteiden muutokset tapahtuvat säteilyintensiteetissä ja lämpötilassa. Oikosulkuvirran suuruus on verrannollinen säteilyintensiteettiin likimain lineaarisesti. Tyhjäkäyntijännitteen arvo puolestaan kasvaa ainoastaan hieman, vaikka säteilyintensiteetti kaksinkertaistuisi. Lämpötilalla puolestaan on suuri vaikutus tyhjäkäyntijännitteeseen. Vaikutusten yhteenveto on koottu Taulukkoon 5. [69]

Taulukko 5 Ulkoisten tekijöiden vaikutus kennon toimintaan.

Suure	Säteilyintensiteetti	Lämpötila
Tyhjäkäyntijännite V_{oc}	pieni vaikutus, arvo kasvaa \uparrow	suuri vaikutus, arvo pienenee $\downarrow\downarrow$
Oikosulkuvirta I_{sc}	suuri vaikutus, arvo kasvaa $\uparrow\uparrow$	pieni vaikutus, arvo kasvaa \uparrow

Aurinkokennon hyötysuhde pienenee lisäksi sarja- ja rinnakkaisresistanssin johdosta. Sarjaresistanssi aiheutuu liitosten - niin metalli-puolijohde kuin kahden puolijohteen – rajapinnoissa tapahtuvista häviöistä. Rinnakkaisresistanssi puolestaan aiheutuu virran vuotamisesta eli esimerkiksi varauksenkuljettajien kulkeutumisesta mesarakenteen reunalle tai materiaalien epäpuhtauksiin, joissa varauksenkuljettajat sitten rekombinoituvat sen sijaan, että ne saataisiin kerättyä kennosta. [58] Kuvassa 28 on havainnollistettu sarja- ja rinnakkaisresistanssin vaikutuksia I - V -kuvaajaan. Molemmissa tapauksissa resistanssi heikentää kennon hyötysuhdetta.



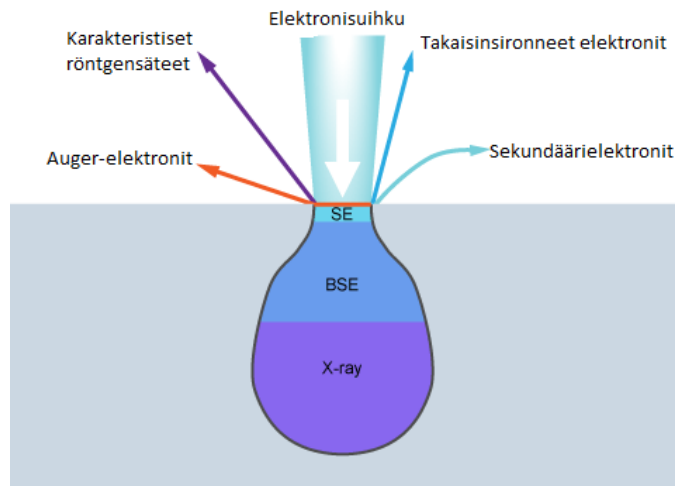
Kuva 28 Sarjaresistanssin ja rinnakkaisresistanssin vaikutus I - V -kuvaajaan. Muokattu lähteestä [58]

5.4.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi on elektronisuihkun aaltoluonnetta hyödyntävä mikroskooppi. Sovelluskohteita elektronimikroskopialle on lukuisia ja sitä hyödynnetään tutkimuksessa muun muassa biologian, lääketieteen, materiaaliopin, fysiikan ja tekniikan aloilla. Kuvanmuodostuksen lisäksi elektronimikroskoopin avulla on mahdollista tunnistaa näytteen sisältämiä alkuaineita. Tällainen mikroanalyysi soveltuu pienen näytealueen analysointiin. Alkuaineiden tunnistaminen perustuu näyteatomien virittymiseen ja viritystilän purkautuessa syntyvän energian synnyttämien sähkömagneettisten säteiden, röntgensäteiden, energian tai aallonpituuden määrittämiseen. [70] Tässä kappaleessa keskitytään kuitenkin ainoastaan SEM:in kuvanmuodostukseen liittyviin tekijöihin, sillä mikroanalyysi on tämän työn aihealueen ulkopuolella.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuvan muodostumisen mahdollistavat elektronisuihkun ja näytteen välisestä vuorovaikutuksesta syntyvät signaalit, joiden intensiteetin perusteella muodostuu kolmiulotteiselta vaikuttava kuva. Elektronisuihkun ja näytteen vuorovaikutustapoja on useita erilaisia. Osa elektroneista siroaa takaisin ja näin ollen niitä kutsutaankin takaisinsironneiksi eli BSE-elektroneiksi (engl. *backscattered electrons*). Näytteen atomien kanssa vuorovaikuttavat elektronit saattavat korvata osan atomin elektroneista, jotka puolestaan jatkavat matkaansa detektorille; näitä elektroneja nimitetään sekundääri- eli SE-elektroneiksi (engl. *secondary electrons*). Sekundäärielektronien synnylle vaihtoehtoisia tapahtumia ovat röntgensäteiden, valon

tai lämmön syntyminen. Elektronisuihku pyyhkii näytteen pintaa systemaattisesti alue kerrallaan detektorien vastaanottaessa signaaleja. Kuva muodostetaan näitä signaaleja analysoimalla. Kuvanmuodostuksen kannalta SE- ja BSE-elektronit ovat tärkeimmät signaalityyppit. [70] Kuvassa 29 on esitetty näytteen niin kutsuttu vuorovaikutustilavuus ja signaalien syntyperä.



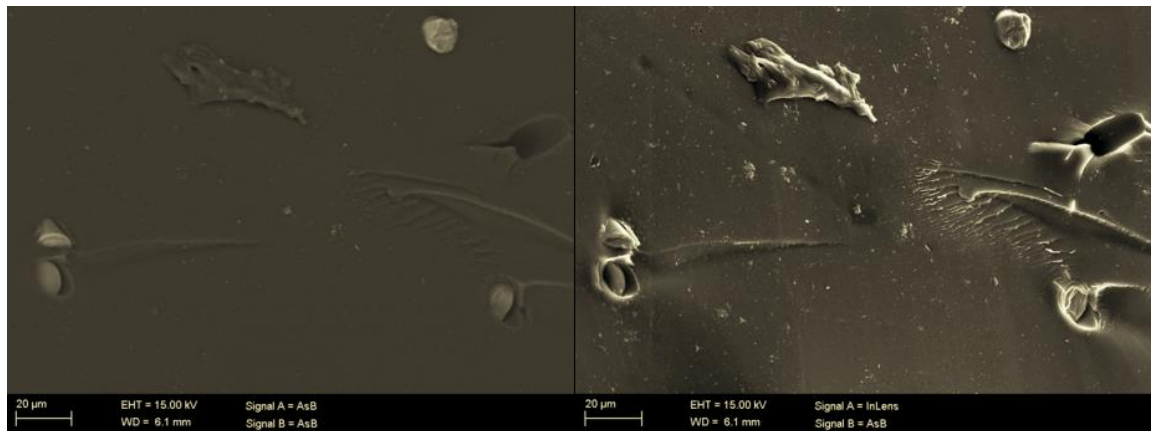
Kuva 29 Elektronimikroskoopin säteen vuorovaikutustilavuus. Muokattu lähteestä [71]

Hyvänlaatuisen SEM-kuvan aikaansaamiseksi on operaattorin huomioitava useampiakin asioita, joista näytteen huolellinen valmistelu on ensimmäinen. Epäpuhtaudet prosessointivaiheessa ja kosteus näytteen pinnalla johtavat kuvanlaadun heikkenemiseen. Tietyt näytteet saattavat vaatia pinnoittamista vuorovaikutusominaisuuksien parantamiseksi. [71] Puhdastilassa valmistetut näytteet ovat kuitenkin lähtökohtaisesti aina kuvauskelpoisia, sillä kosteuden ja epäpuhtauksien määrää on rajoitettu.

Hyvän kontrastin aikaansaamiseksi käytetään korkean energian omaavia takaisinsironneita elektroneja. Topografinen eli pinnanmuodoista aiheutuva kontrasti on seurausta siitä, että epätasaisista kohdista näytteen pinnassa siroaa enemmän elektroneja kuin tasaisesta pinnasta. Tällaiset alueet näyttävät kuvassa kirkkaammilta. Käytössä olevalla detektorilla voidaan vaikuttaa paljonkin siihen, mitä kuvassa saadaan näkyviin. [72]

Kuvassa 30 on esimerkki eri detektorien avulla otetusta kuvasta lasikuitukomposiitin samasta leikkauspinnasta. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on käytetty toisena detektorina takaisinsironneita elektroneja keräävää AsB-detektoria, kun puolestaan oikealla InLens-detektori kerää sekundääri elektroneja. Alkuaineiden välinen ero nähdään BSE-kuvassa vasemmalla, mutta pinnanmuodot ovat selkeästi paremmin

erottuvia SE-kuvassa oikealla. Tarkasteltavasta kohteesta riippuu, mitä kuvassa halutaan korostaa.



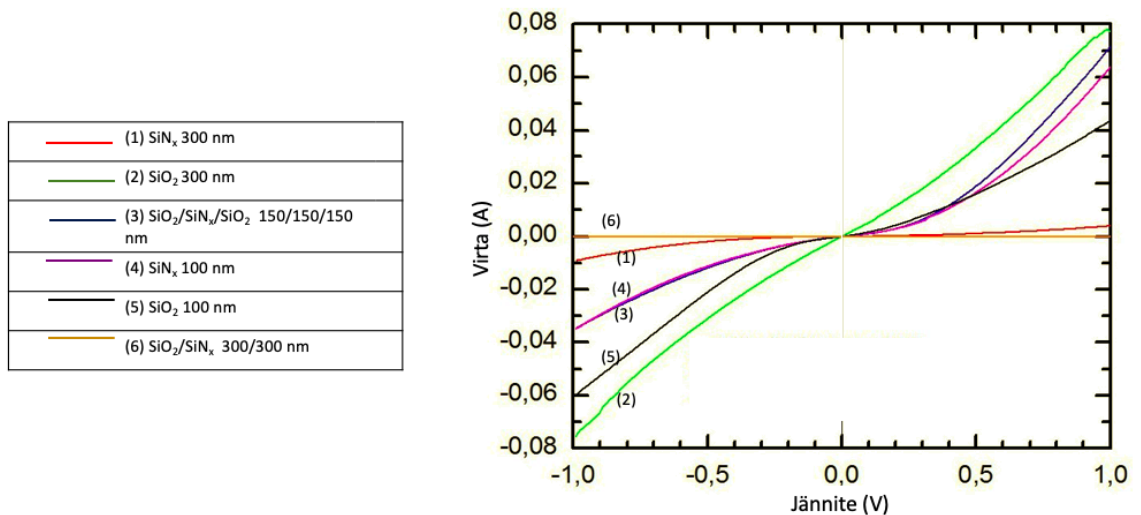
Kuva 30 Vasemmalla takaisinsironneiden elektronien avulla otettu kuva ja oikealla sekundäärielektronikuva polymeeri-lasikuitukomposiitista. Kuvat on otettu Mikroskopiakeskuksessa Tampereen teknillisessä yliopistossa syksyllä 2018.

6. TULOSTEN TARKASTELU

Tässä luvussa esitellään prosessin aikana tehtyjä huomioita sekä virta-jännitemittausten tulokset. Alaluvussa 6.1 kerrotaan eristekerroksen koostumuksen ja kerrospaksuuden tutkimuksesta. Alaluvussa 6.2 perehdytään tarkemmin prosessointiin ja sen aikana ilmenneisiin asioihin. Luvussa 6.3 kerrotaan virta-jännitemittausten avulla saaduista tuloksista ja pohditaan niiden merkitystä.

6.1 Eristekerroksen tutkimus

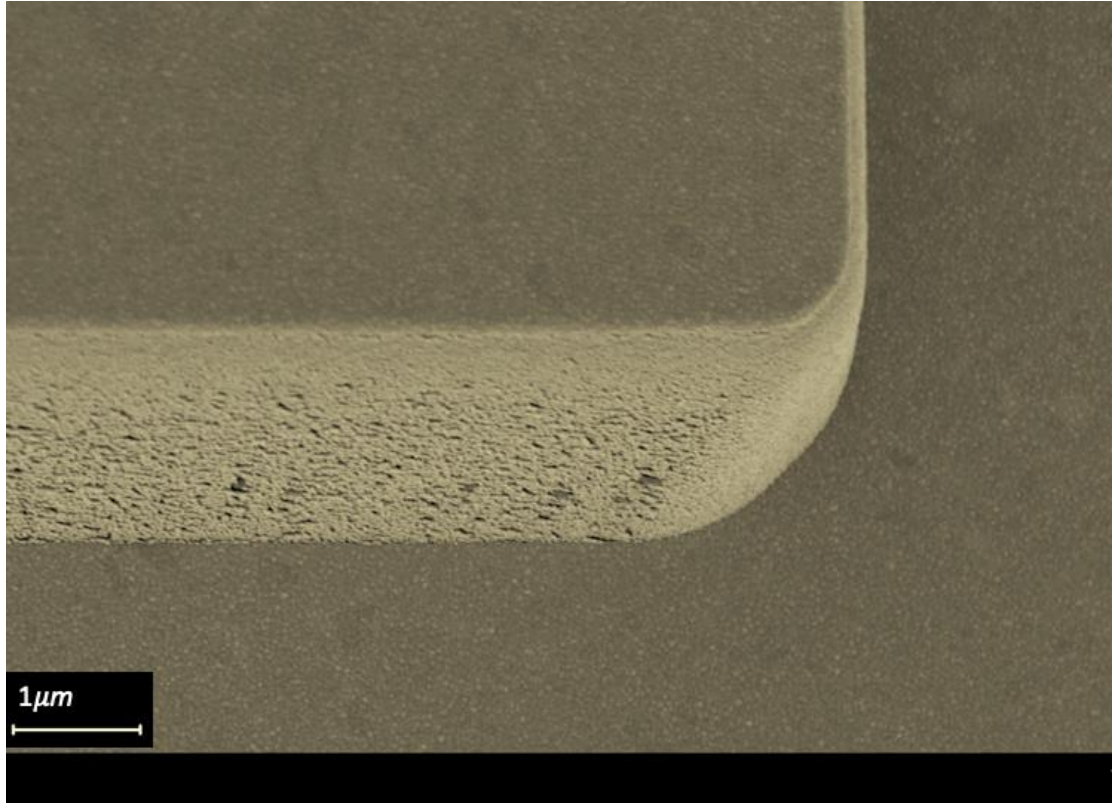
Ennen prosessin aloittamista, tutkittiin mesarakenteen ja johdinten väliin tarvittavan eristekerrosten koostumusta. Rinnakkaisnäytteiden etupinnalle valmistettiin mesarakenteet ja kasvatettiin eristekerros, jonka kerrospaksuudesta ja -materiaalista tutkittiin kuutta eri vaihtoehtoa, joiden koostumukset listataan Taulukossa 4. Kuusi eri yhdistelmää valmistettiin koenäytteiden päälle, joiden virta-jännitekäyttäytymistä mitattiin. Kuvassa 31 nähdään saavutetut virran arvot jännitteen funktiona jokaiselle tutkitulle näytteelle. Mittausten perusteella näyte numero 6, jossa eristeenä on 300 nm piidioksidia ja 300 nm piinitridiä, valikoitui prosessin eristekerrokseksi, sillä sen johtaman virran arvo on kaikilla jännitteen arvoilla nolla.



Kuva 31 Eristenäytteiden virta-jännitekäyttäytyminen.

Parhaan tuloksen saavuttanut näyte 6 on myös kaikista vaihtoehdoista paksuin, eli 600 nm. Kerrospaksuudella lienee vaikutusta tulokseen, sillä esimerkiksi 300 nm kerros piinitridiä (kuvaaja 1) toimi eristeenä paremmin kuin 100 nm piinitridiä (kuvaaja 4). Tämän prosessin kannalta eristekerroksen koostumusta ei ollut kuitenkaan tarpeen

tutkia tarkemmin. Kuvassa 32 esitetään SEMillä otettu kuva testirakenteesta, jonka reunoille on kasvatettu 300 nm piinitridiä, joka näyttää olevan huokoista. Tämä on mahdollinen syy siihen, että 300 nm ei ole tarpeeksi paksu kerros eristämään virran kulkua.



Kuva 32 Elektronimikroskooppikuva mesarakenteesta, jonka reunalle on kasvatettu 300 nm kerros piinitridiä.

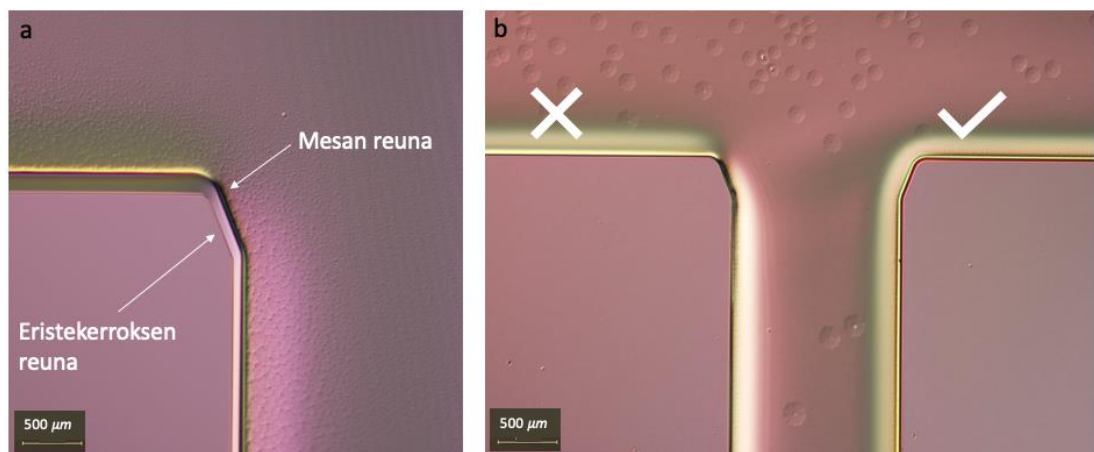
6.2 Aurinkokennojen prosessointi

Prosessoinnin ensimmäisessä vaiheessa näytteiden etupinnalle valmistettiin mesarakenteet. Kuvassa 33 on mikroskooppikuva valmiin mesakuvion reunasta. Työvaihe onnistui hyvin, sillä mesakuviot saatiin kohdistettua keskelle näytepalaa ja mesarakenteet saatiin etsattua onnistuneesti substraattiin asti.



Kuva 33 Mesakuvion reuna.

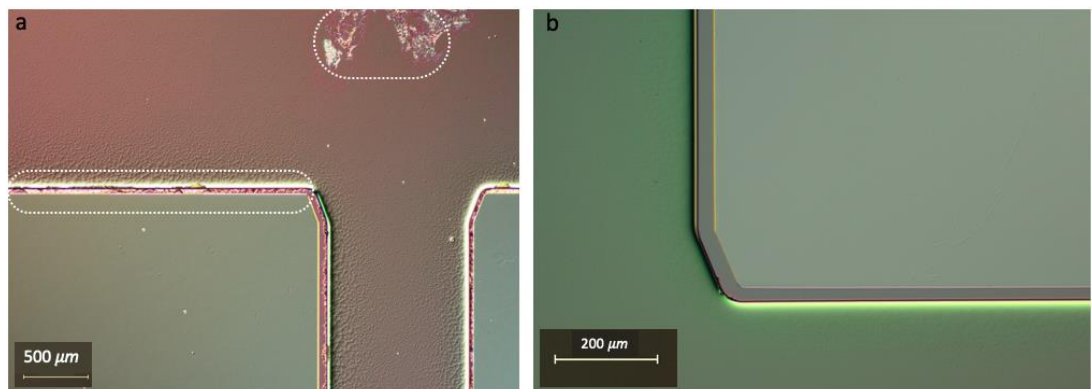
Valittu eristekerros valmistettiin näytteiden pinnalle ja etsattiin pois mesakuvioiden päältä siten, että eristettä jäi kapea osuus myös mesarakenteen päälle. Tämän eristereunuksen leveyden ollessa 10 μm tai 20 μm, valmistus onnistui hyvin, kuten kuvassa 34 a.



Kuva 34 Molemmat kuvat on otettu eristekerroksen etsauksen jälkeen, ennen fotoresistimaskin poistoa. a) Osuus mesakuviosta ja sen reunalle kasvatettu eristekerros. b) Vasemmalla epäonnistunut eristekerroksen kohdistus mesarakenteen päällä, oikealla onnistunut.

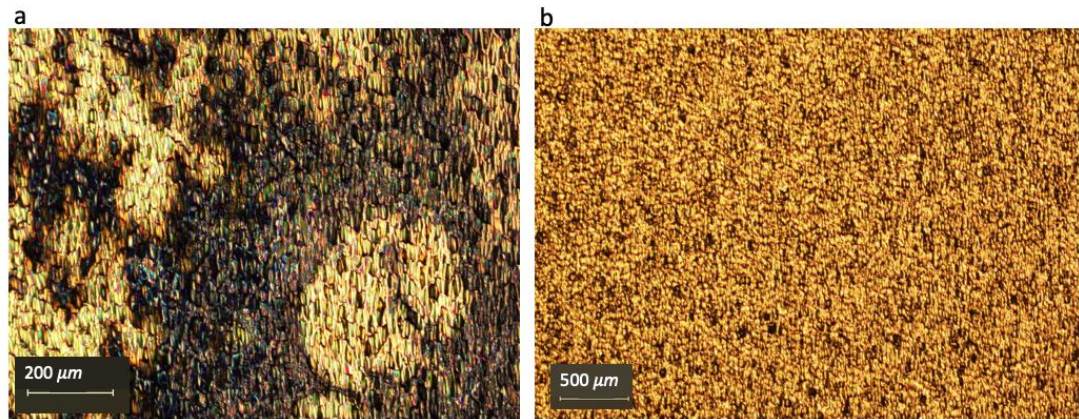
Mesakuvion ja eristeen etsausmaskin kuvioiden kokoeron ollessa vain 5 μm, kuvioiden kohdistaminen tarkasti päällekkäin oli kuitenkin haasteellista. Tuloksesta ei saatu

varmuutta optisen mikroskoopin avulla. Vasta etsauksen ja fotoresistimaskin poiston jälkeen voitiin nähdä lopputulos tarkemmin, sillä fotoresisti häiritsee kuvan kohdentamista optisella mikroskoopilla. Kuvassa 34-b nähdään kaksi mesakuviota eristekerroksen valmistuttua. Eristeen reuna kuvan oikeanpuoleisessa mesarakenteessa on selkeästi onnistunut, mutta vasemmanpuoleisessa ei. Etsauksen jälkeen havaittiin, että fotoresistin poisto oli luultua haasteellisempaa. Fotoresisti kovettuu etsauksen aikana toisinaan hyvinkin tiukasti näytteen pintaan, mikä voi johtua fotoresistin ristosilloittumisesta plasman aiheuttaman lämpökuorman tai UV-säteilyn vuoksi. Fotoresistin poistoon ei riittänyt tavallisesti käytetty lämmitetyllä liuottimella poisto, joten kaikki näytteet puhdistettiin lisäksi happiplasmalla. Kuvassa 35-a nähdään runsaasti fotoresististä mesakuvioden reunalla. Kuitenkin happiplasmakäsittelyllä saatiin näytteet puhdistettua fotoresististä lähes täydellisesti, kuten Kuvassa 35-b.



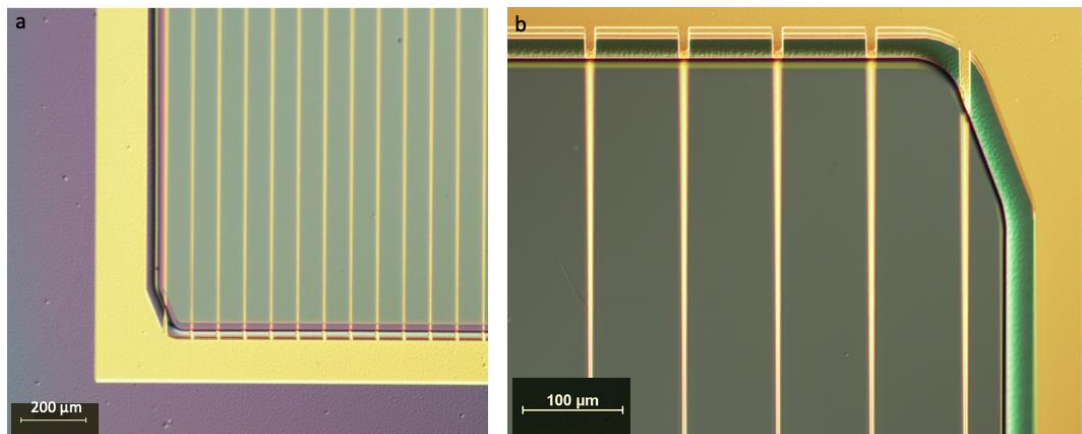
Kuva 35 Näytteet eristekerroksen etsaamiseen käytetyn fotoresistimaskin poiston jälkeen. a) Osa fotoresistijäämistä ympäröity kuvaan. b) Happiplasmalla puhdistettu näyte.

Seuraavassa työvaiheessa valmistettiin metalliset etu- ja takakontaktit. Metalloinnin jälkeen oli silminnähden selkeää, että joillain alueilla näytteiden takapinnalla metallin ja puolijohteen adheesio ei ollut riittävä, sillä metalli ei ollut tarttunut näytteen takapintaan. Tämä johtui todennäköisesti prosessin aikaisemmissa vaiheissa takapinnoille kertyneistä öljyjäämistä. Ongelma on tyypillinen, jos prosessoinnin aikana käytetään ICP-etsausta, sillä siinä näytteen ja etsauskammion alustan välissä on lämpöä johtava öljy, jonka täydellinen poistaminen näytteiden takapinnoilta on haastavaa. Adheesio-ongelman havaitsemisen jälkeen näytteiden takapinnat puhdistettiin Scotch-teipillä, johon heikosti kiinni olevat metallit tarttuivat. Sen jälkeen substraatin pintaa puhdistettiin varovasti tolueenilla öljyjäämien poistamiseksi. Lopuksi takapinnat metalloitiin uudelleen samoin kuin aikaisemmin. Kuvassa 36-a näkyy takapinta ensimmäisen metalloinnin jälkeen, jossa alueet, joihin metalli ei ole tarttunut, näkyvät tummina. Kuvassa 36-b on takapinta uuden höyrystyksen jälkeen. Tällöin metallien adheesio on huomattavasti parempi.



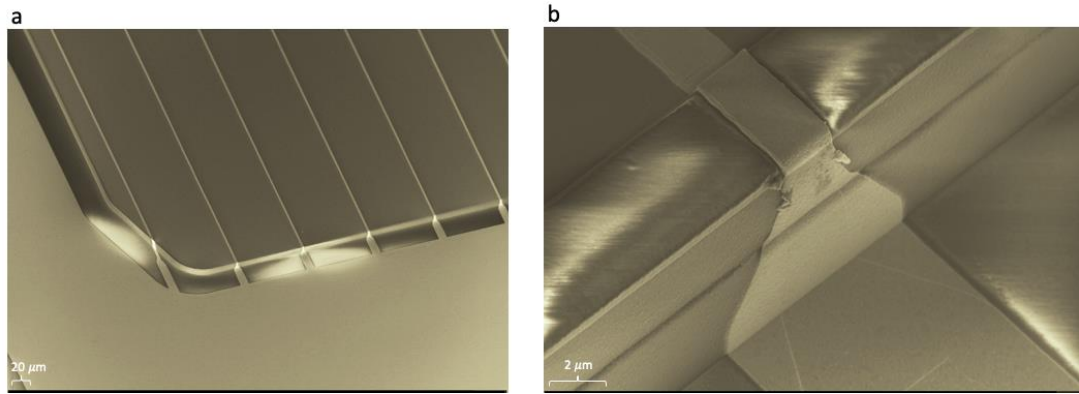
Kuva 36 a) Takakontakti ensimmäisen metalloinnin jälkeen. Alueet, jossa kullan adheesio on heikkoa, näkyvät kuvassa tummina. b) Näytteen takapinta uuden höyrystyksen jälkeen.

Etukontaktin metallin höyrystys onnistui suunnitellulla tavalla, sillä sormikuvion adheesio oli hyvä ja ylimääräisen metallin ja fotoresistimaskin poisto sujui ongelmitta. Kuvassa 37 esitetään erään näytteen etupuolen metallointi eli sormikuviointi ja kokoojakisko.



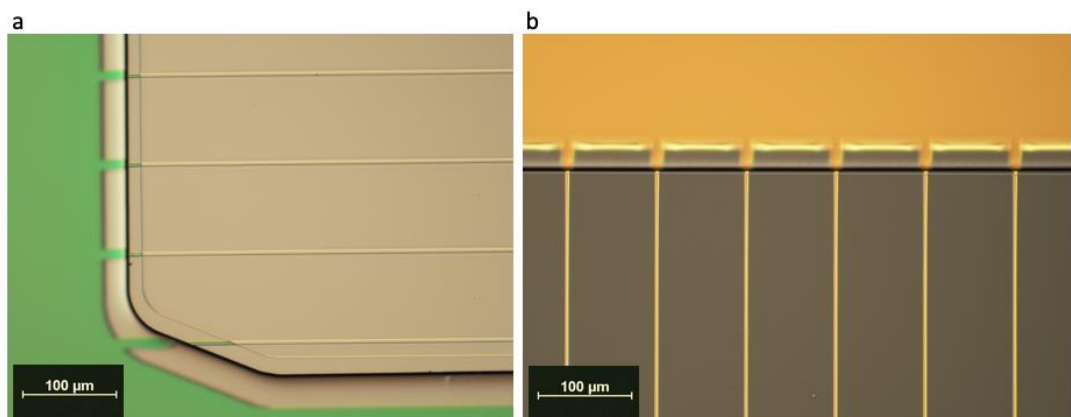
Kuva 37 Näytteen etupuolen metallointikuvioita.

Yhden mesarakenteen reunan yli kulkevat sormet nähdään elektronimikroskoopilla otetussa Kuvassa 38-a ja tarkemmin vielä Kuvassa 38-b. Metallisormi on yhtenäinen ja hyvin kiinni mesarakenteen päällä, reunassa ja eristekerroksessa.



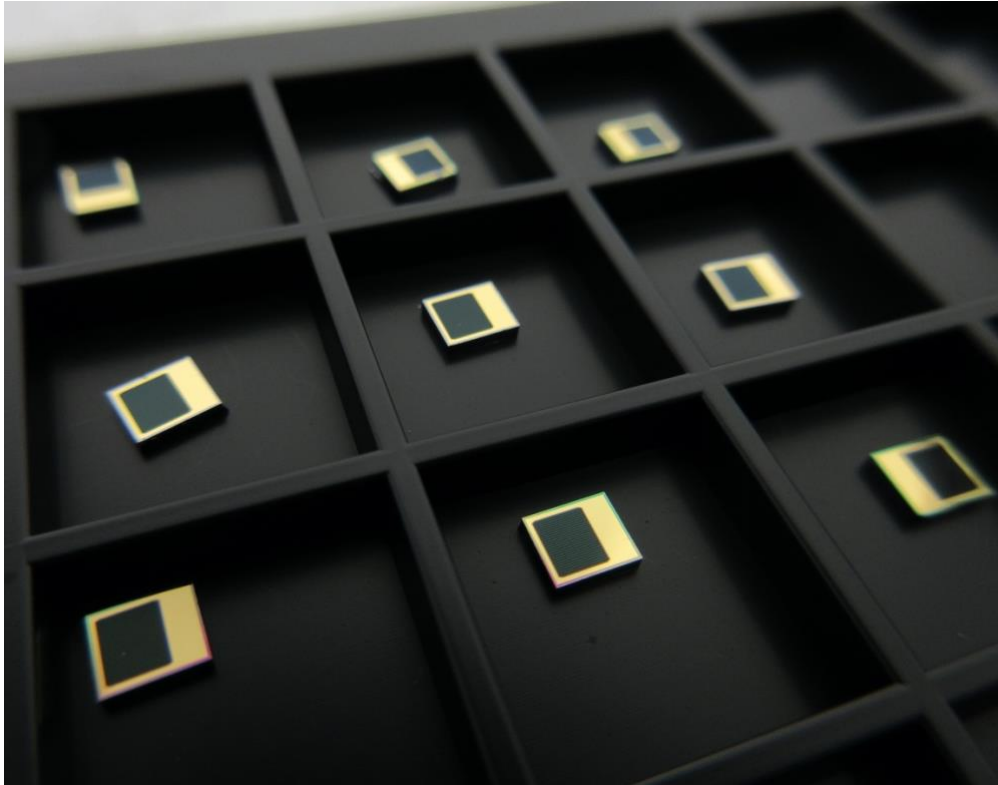
Kuva 38 Sormikuviointia mesarakenteen päällä elektronimikroskoopilla kuvattuna.

Metallointivaiheen jälkeen kokeiltiin yhdelle näytteelle eristekerroksen etsausta sormikuvioinnin väleistä mesarakenteen reunalta. Eriste on tarpeen ainoastaan sormien alla niiden kulkiessa mesarakenteen reunaa pitkin, joten sormien väleistä aktiivisen osan päältä se voidaan poistaa. Rinnakkaisnäytteenä toimineelle galliumarsenidille kokeiltiin samaa etsausreseptiä RIE:llä kuin millä eriste aikaisemmin etsattiin mesakuvion päältä. Toimenpiteen jälkeen kuitenkin havaittiin, että myös metallointikuvio oli etsautunut näytteestä pois, kuten nähdään Kuvassa 39-a. Tästä johtuen yksi jäljelle jääneistä näytteistä märkäetsattiin puskuroidulla fluorivetyhapolla (BHF, engl. *buffered hydrofluoric acid*) kuivaetsauksen sijaan. Mikroskoopilla näytettä tarkasteltaessa havaittiin, että osa mesarakenteen reunalla olevista metallisormista oli katkennut. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että märkäetsauksessa tapahtuu etsautumista myös vaakasuoraan sormirakenteen alle, mikä on aiheuttanut metallien irtoamisen eristeen päältä. Tämä on vaikeasti hallittava, ei-toivottu ilmiö. Märkäetsatun näytteen sormikuvio on Kuvassa 39-b.



Kuva 39 a) GaAs-näyte kuivaetsauksen jälkeen. b) Näyte, josta ylimääräinen dielektri poistettu sormien väleistä märkäetsaamalla.

Prosessoinnin päätteeksi näytteiden pinnalle kasvatettiin heijastuksenestopinnoite ja kennokomponentit pilkottiin erilleen toisistaan. Pilkkomisen yhteydessä voitiin havaita, että takakontaktin adheesio oli ylimääräisestä metalloinnista huolimatta paikoin riittämätön, sillä pieni osa metalleista irtosi. Valmiit, toisistaan erotellut komponentit on esitetty Kuvassa 40. Erottelun jälkeen kennojen virta-jännitekäyttäytymistä mitattiin. Tarkemmat tulokset I - V -mittauksista esitellään luvussa 6.3.



Kuva 40 Valmiita komponentteja.

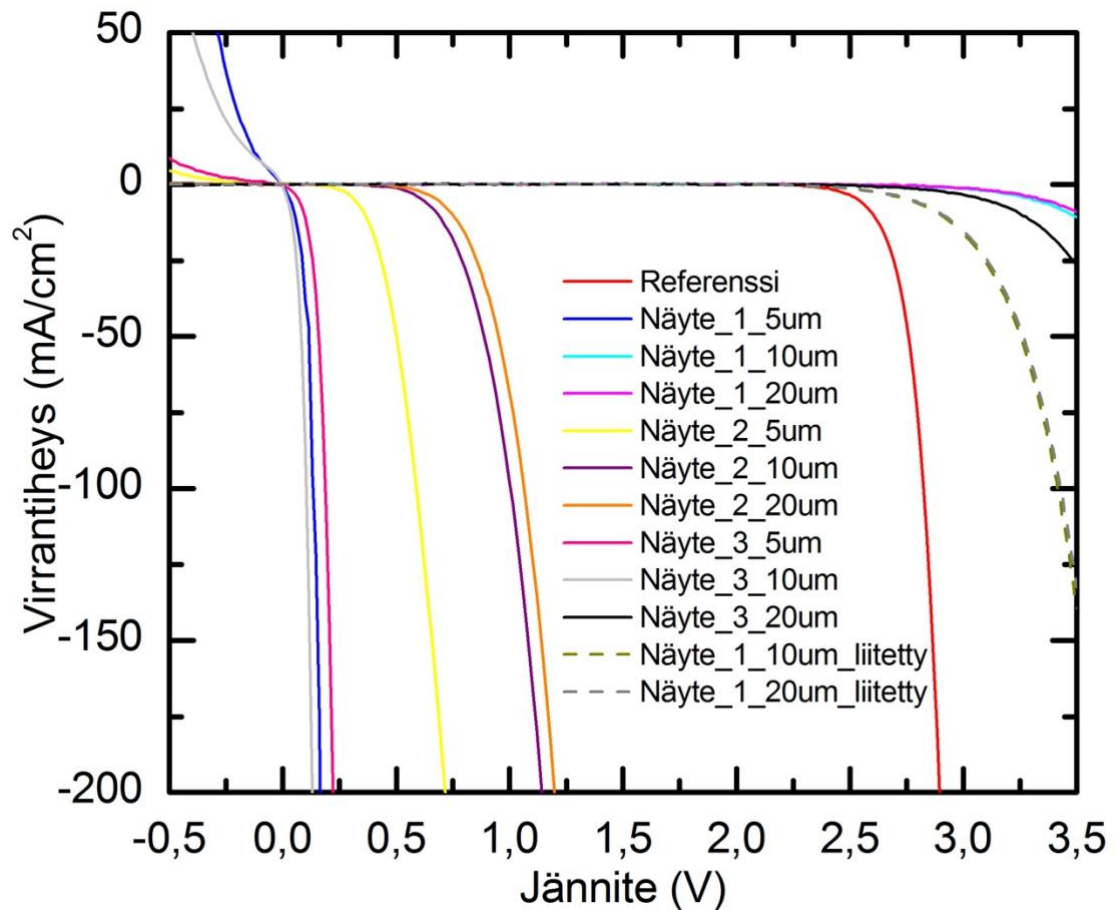
6.3 Virta-jännitemittaukset

Kolmesta rinnakkaisnäytteestä eroteltiin yhteensä 18 kennoa. Dielektrin reunan leveys mesarakenteen päällä vaihteli siten, että leveys oli joko $5\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}$ tai $20\text{ }\mu\text{m}$. Kussakin näytteessä oli jokaista eristereunan leveyttä rinnakkaiset komponentit, joista toinen mitattiin. Mittaukset tehtiin asettamalla mittausneulat varovasti suoraan kokoojakiskon päälle. Lisäksi mitattiin referenssikenno, joka on valmistettu samasta aurinkokennomateriaalista, mutta siinä on perinteinen, pelkästään mesarakenteen päällä oleva etukontaktikuvio.

Ensimmäisen mittauksen jälkeen mitattiin vielä kaksi kennoa, jotka oli liitetty johtavaan alustaan. Kaikkien kennojen mittaus tehtiin aurinkosimulaattorilla (7 kW OAI Trisol) sekä valaistuissa että pimeissä olosuhteissa. Lämpötila oli vakioitu $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja keskityskerroin oli 1. Virran arvoa mitattiin muutettaessa jännitettä arvosta $-0,5\text{ V}$ arvoon $3,5\text{ V}$. Tuloksissa

käsittellään virran sijaan virrantiheyttä, jossa on huomioitu aurinkokennojen aktiiviset pinta-alat eli kennon pintaa varjostava osuus on vähennetty käytetyistä pinta-aloista.

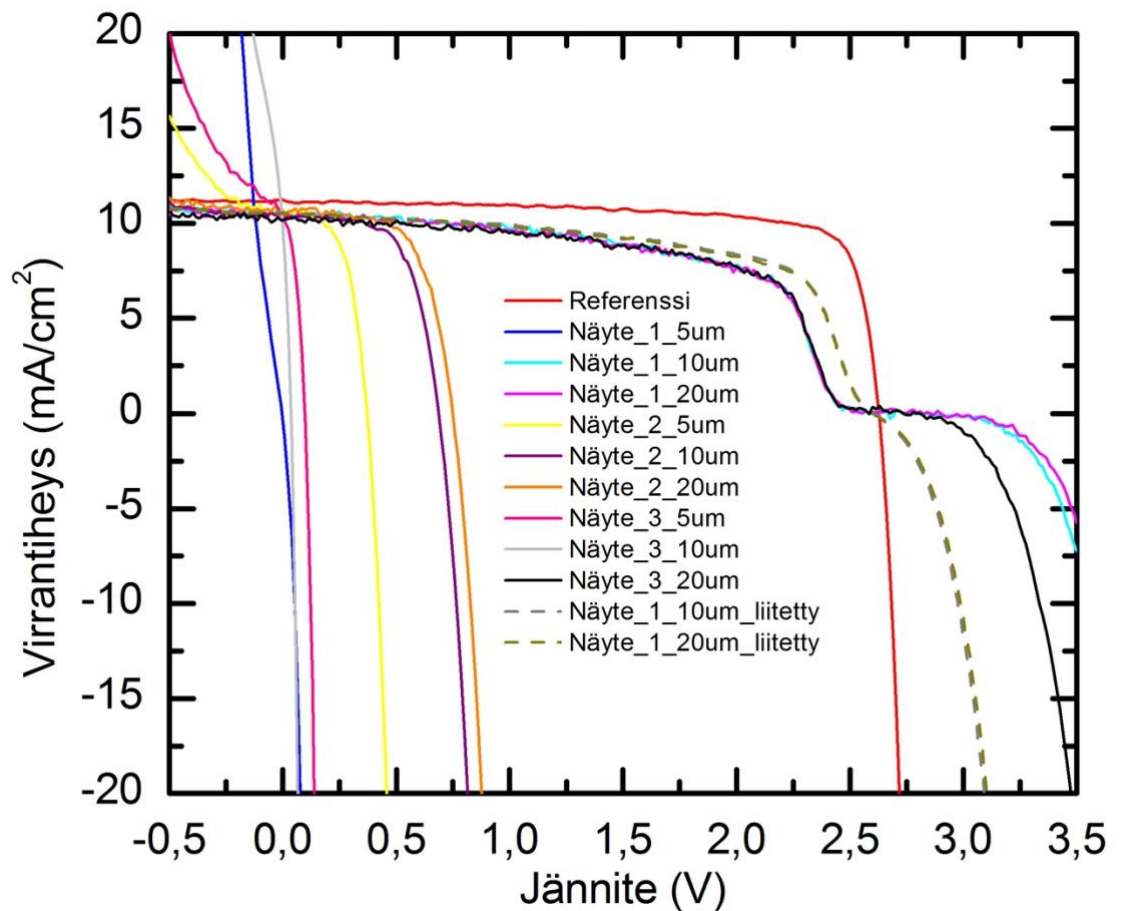
Aurinkokennon rinnakkaisresistanssin suuruutta arvioidaan usein mittaamalla kennojen toimintaa pimeässä [58]. Tällä tavalla mitattujen aurinkokennojen I - V -käyttäytyminen nähdään Kuvassa 41. Myös referenssinäytteen (punainen kuvaaja) ja alustaan liitettyjen, uudelleen mitattujen näytteiden kuvaajat on esitetty samassa kuvassa.



Kuva 41 Valmistettujen aurinkokennojen pimeässä mitattu virta-jännitekäyttäytyminen.

Alustaan liitettyjen, katkoviivalla kuvattujen kennojen I - V -käyttäytyminen pimeämittauksessa on selkeästi parempaa kuin liittämättömillä verrokkikennoilla, sillä liitettyjen I - V -käyttäytyminen on lähempänä referenssikennon käyttäytymistä. Tämä viittaa siihen, että kennon toimintaa referenssikennoihin nähden alentava tekijä on takakontaktin huono sähkönjohtavuus. Mahdolliset öljyjäämät takapinnalla puolijohteen ja metallin välissä saattavat aiheuttaa ylimääräisiä resistiivisiä häviöitä virran kulkuun. Liitoksessa on siten vielä parannettavaa, jotta saadaan vertailukelpoinen tulos.

Kuvassa 42 on esitetty valaistuissa olosuhteissa mitatut I - V -kuvaajat ja Taulukkoon 6 on listattu tärkeimmät mittaustulokset, eli hyötysuhde, täytekerroin, tyhjäkäyntijännite ja oikosulkuvirrantiheys.



Kuva 42 Valmistettujen aurinkokennojen valaistuissa olosuhteissa mitattu virta-jännitekäyttäytyminen auringon spektrillä AM1,5D.

Parhaissa kennoissa tyhjäkäyntijännite ja virrantiheys vastasivat lähes referenssikennon vastaavia. Kaikkien mitattujen näytteiden virrantiheys oli yli 10 mA/cm², kun se referenssikennolla oli 11,1 mA/cm². Myös tyhjäkäyntijännite oli parhaimmillaan 2,66 V (näyte 1, 20 μm), joka ylitti referenssikennon tuloksen 2,63 V. Hyötysuhteet ja täytekerroimet jäivät kuitenkin alhaisemmiksi. Paras hyötysuhteen arvo oli 17,1% (näyte 1, 10 μm) referenssiarvon ollessa 23,0% ja erotuksen ollen siten 5,6 prosenttiyksikköä. Suurin täytekerroin 0,63 (näyte 2, 20 μm) oli referenssikennon arvoa 0,78 15 prosenttiyksikköä alhaisempi. Vaikka näytteellä 2 saavutettiin suurimmat arvot sekä täytekerroimen että virrantiheyden tapauksessa, sen hyötysuhde oli silti hyvin vaatimaton (2,24%, 4,50% ja 5,08%), sillä kennojen jännitteet jäivät alhaisiksi. Kennojen alhainen toimintakyky johtuu todennäköisesti märkäetsauksesta seuranneesta sormien osittaisesta irtoamisesta. Voidaankin todeta, että yksinään täytekerroimen arvoa vertailtaessa ei voida varmistua kennon hyvästä suorituskyvystä.

Taulukko 6 Tulokset prosessoiduista aurinkokennoista sekä referenssinäytteistä.

	Eristereunan leveys (μm)	η (%)	FF	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)
Näyte 1	5	0,17	0,32	0,05	10,1
	10	14,9	0,55	2,65	10,5
	20	15,3	0,55	2,66	10,4
	10 (liitetty)	17,1	0,62	2,61	10,5
	20 (liitetty)	16,8	0,61	2,62	10,5
Näyte 2	5	2,24	0,57	0,37	10,6
	10	4,50	0,63	0,69	10,4
	20	5,08	0,63	0,75	10,7
Näyte 3	5	0,42	0,42	0,10	10,3
	10	–	–	0,04	–
	20	15,4	0,57	2,60	10,2
Referenssikenno		23,0	0,78	2,63	11,1

Kaikilla näytteillä, joiden tyhjäkäyntijännitteen arvot ylsivät lähelle referenssiarvoa, nähtiin kuvaajissa ylimääräinen terassikohta. Tämä johtui todennäköisimmin ongelmista takakontaktissa. Alustalle liitetyillä kennoilla kuvaajien terassikohdat ovat pienemmät kuin vastaavilla liittämättömillä kennoilla, kuvaajan muodon ollessa lähempänä referenssikennon kuvaajaa. Parantunut toiminta näkyy myös täytekertoimien arvoissa, jotka ovat liitetyillä kennoilla korkeammat (0,62 ja 0,61) kuin rinnakkaisilla liittämättömillä kennoilla (0,55). Tästä voidaan päätellä alustalle liittämisen parantavan kennon toimintaa parantuneen takakontaktin johtavuuden ansiosta. Alustalle liitetyt kennot toimivatkin kaikista työssä valmistetuista kennoista parhaiten, saavuttaen korkeimmat hyötysuhteen arvot, 17,1% ja 16,8%.

Virta-jännitekäyttäytymisen perusteella parhaiten suoriutuivat kennot, joiden dielektrin leveys oli 10 tai 20 μm . 5 μm leveydellä valmistettujen kennojen I - V -käyttäytyminen viittaa kennojen olevan oikosulussa, sillä näiden näytteiden hyötysuhteet (0,17%, 2,24% ja 0,42%), täytekertoimet (0,32, 0,57 ja 0,42) ja tyhjäkäyntijännitteet (0,05 V, 0,37 V ja 0,10 V) olivat hyvin vaatimattomia. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että dielektrin reunan kohdistaminen 5 μm tarkkuudella ei onnistunut. Dielektrin leveyden ollessa suurempi kuin 5 μm , mittaustulokset kuitenkin osoittivat kennojen käyttäytymistä aurinkokennon tavoin. Tästä poikkeuksen tekee kuitenkin 10 μm :n kenno näytteessä 3,

jonka oikosulku esti virrantiheyden mittaamisen. Näin ollen myös täyttekertoimen ja hyötysuhteen arvot puuttuvat.

7. YHTEENVETO

Tässä diplomityössä tavoitteena oli valmistaa aurinkokennon etukontakti uudella tavalla siten, että kokoojakiskot siirrettiin mesarakenteen viereen ja samalla todistaa konseptin toimivuus. Tarkoituksena oli pienentää etukontaktin aiheuttamaa varjostusefektiä sijoittamalla etukontakti uudella tavalla ja siten parantaa kennon hyötysuhdetta.

Tutkimusta varten valmistettiin kolme rinnakkaista näytettä samasta aurinkokennomateriaalista. Aurinkokennon aktiivinen osuus eli mesarakenne valmistettiin jokaisen näytteen pinnalle. Mesarakenteiden ympärille kasvatettiin eristekerros oikosulun välttämiseksi, jonka vaihtelevan levyinen osuus ulottui myös mesarakenteen päälle. Osuuden leveys oli joko 5 μm , 10 μm tai 20 μm . Yhdelle näytteelle kokeiltiin myös ylimääräisen eristeosuuden etsausta varjostusefektin pienentämiseksi edelleen. Lopuksi kennot eroteltiin toisistaan ja niiden sähköinen toiminta karakterisoitiin I - V -mittausten avulla. Tuloksia vertailtiin referenssikennon toimintaan.

Mittaustulosten perusteella voitiin todeta, että 5 μm :n erotus eristekerroksen leveydessä mesarakenteen reunaan nähden oli liian pieni, sillä kennojen käyttäytyminen viittasi oikosulkuun. 10 μm :n ja 20 μm :n erotus puolestaan vaikutti olevan riittävä, sillä näiden testikennojen avulla saavutettiin parhaita tuloksia. Suurin hyötysuhde 17,1% mitattiin johtavaan alustaan liitetystä näytteestä 1, jonka eristeen leveys mesarakenteen päällä oli 10 μm . Hyötysuhde on alhaisempi kuin referenssinäytteen hyötysuhde 23,0%, mutta korkeampi kuin näytteillä, joita ei liitetty alustaan.

Takakontaktin metallin adheesio-ongelmat ilmenivät jo prosessoinnin aikana ja heikensivät valmiiden kennojen toimintaa. Takakontaktin ja puolijohteen pinnan väliin jäänyt kuivaetsauksessa käytetty öljy heikensi riittävän kontaktin syntymistä metallin ja puolijohteen välille höyrystyksen aikana. Tulevaisuudessa ongelma voidaan välttää höyrystämällä takakontaktin metallit jo ennen kuivaetsausta. Etukontaktin metalli höyrystettiin vaihtelevissa kulmissa kontaktimetallin osalta, mutta adheesiometalli höyrystettiin vakioasennossa pinnan normaalin suuntaisesti. Tämä saattaa estää adheesiometallin riittävän kerrospaksuuden syntymisen mesarakenteen reunoille. Jatkotutkimuksiin on hyvä lisätä myös adheesiometallin höyrystys vaihtelevissa kulmissa.

Eristekerroksen toiminta vaikutti I - V -mittausten perusteella riittävältä. Eristekerroksen etsausta sormikuvion reunoilta puolestaan tutkittiin sekä kuiva- että märkäetsaamalla.

Kuivaetsausta kokeiltiin prosessin rinnalla valmistetulle GaAs-palalle, mutta etsauksella todettiin olevan epätoivottu sivuvaikutus, sillä eristekerroksen lisäksi myös metallinen kontakti irtosi näytteen etupinnalta. Märkäetsaus ei irrottanut etukontaktia, mutta I - V -mittauksissa näytteen 2 hyötysuhde oli selvästi pienempi kuin kahden muun rinnakkaisnäytteen. Todennäköisesti märkäetsaus vahingoitti sormikuviota kuitenkin irrottamatta sitä kokonaan. Sormien väliin jäävä eristekerros pienentää kennon aktiivista pinta-alaa, joten sen poistaminen on perusteltua. Sopiva etsausresepti vaatii kuitenkin vielä jatkotutkimuksia.

Tässä työssä tutkittiin suorakulmion mallista mesarakennetta, jota myös kokoojakiskon muoto noudatti. Kirjallisuudessa on simuloitu kuitenkin myös muunlaisia ratkaisuja, esimerkiksi pyöreää mesarakennetta, jonka ympärillä on niin ikään pyöreä kokoojakisko aktiivisen alueen ympärillä. Tällainen vaihtoehto on simulaatiossa todettu hieman paremmaksi kuin nelikulmainen, joten myös mesarakenteen muotoa on mahdollista optimoida tulevaisuudessa.

Työn loppupäätelmänä voidaan todeta, että prosessin avulla on mahdollista valmistaa toimivia aurinkokennoja. Jatkokehitysehdotusten avulla on todennäköistä saavuttaa yhä parempia hyötysuhteita omaavia aurinkokennoja.

LÄHTEET

- [1] Solar PV on track, IEA, Verkkosivu, Heymi Bahar 2019, viitattu 2.10.2019, saatavilla: <https://www.iea.org/tcep/power/renewables/solarpv/>
- [2] Richard G. Newell et al., Global Energy Outlook 2019: The next generation of Energy, Resources for the Future, Report 19/06/2019, saatavilla: https://media.rff.org/documents/GEO_Report_8-22-19.pdf
- [3] Nathan S. Lewis & Daniel G. Nocera, Powering the Planet: Chemical challenges in solar energy utilization, Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America, 10/2006, saatavilla: <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>
- [4] Martin A. Green et al., Solar cell efficiency tables (version 54), Wiley Online Library, 06/2019, saatavilla: <https://doi.org/10.1002/pip.3171>
- [5] A. Ebong & Nian Chen, Metallization of crystalline silicon solar cells: A review, 2012 9th International Conference on High Capacity Optical Networks and Enabling Technologies, 12/2012, saatavilla: 10.1109/HONET.2012.6421444
- [6] Deepak K. Gupta, Matthijs Langelaar, Marco Barink & Fred van Keulen, Optimizing front metallization patterns: Efficiency with aesthetics in free-form solar cells, Renewable Energy, vol. 86, 02/2016, s. 1332-1339, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.071>
- [7] Stefan Braun, Giso Hahn, Robin Nissler, Christoph Pönisch & Dirk Habermann, The Multi-busbar Design: An Overview, Energy Procedia, vol. 43, 2013, s. 86-92, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.11.092>
- [8] Kensuke Nishioka, Takashi Fuyuki, Evaluation of InGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cell and optimization of solar cell's structure focusing on series resistance for high-efficiency concentrator photovoltaic systems, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, 05/2006, s. 1308-1321, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.08.003>
- [9] Donald A. Neamen, Semiconductor Physics and Devices, Irwin, 1997, 618 s.
- [10] Material Science and Engineering, Crystalline structure, CES Software guide, Verkkosivu, 2006, viitattu 2.10.2019, saatavilla: https://depts.washington.edu/matseed/ces_guide/crystalline.htm
- [11] Ben Streetman & Sanjay Banerjee, Solid state electronic devices, Pearson education limited, 7th ed., 2015, 621 s.
- [12] H.E.Hall, Solid state physics, Wiley, 1974, 351 s.
- [13] I. Vurgaftman, J. Meyer, L. Ram-Mohan, Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 11, 2001, saatavilla: <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
- [14] Wai-Kai Chen, The electrical engineering handbook, Elsevier Academic Press, 2005, 1208 s.

- [15] Riku Isoaho, Spectral and temperature dynamics of high-efficiency dilute nitride multijunction solar cells, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2016, 92 s.
- [16] Tomas Markvart, Solar Electricity, John Wiley & Sons, LTD, 2nd ed., 2000, 270 s.
- [17] S.J.Fonash, Solar Cell Device Physics, Academic Press, 2nd ed., 2010, 381 s.
- [18] Pekka Honkonen, Aurinkosähköjärjestelmä osana omakotitalon energian hankintaa, Insinööritö, 2016
- [19] Tapio Rantala, Puolijohdetekniikan perusteet: Liitokset, Luentomateriaali, 2011, saatavilla: <http://butler.cc.tut.fi/~trantala/opetus/files/PTP-72115.Puolijohdetekniikan.perusteet/PTP11.ss073-138.pdf>
- [20] Akseli Kinnunen, Moniliitosaurinkokenno, Luentomateriaali: Aurinkosähkö ja Tuulivoima, Tampereen teknillinen yliopisto, 2016
- [21] D.J. Friedman, Progress and challenges for next-generation high-efficiency multijunction solar cells, Current opinion in solid state and materials science, vol. 14, 12/2010, s. 131-138, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2010.07.001>
- [22] P.C.Choubey et. al, A review: Solar cell current scenario and future trends, Recent Research in Science and Technology, vol. 4, s99-101, 2012
- [23] Y.M.Yang et. al, Multilayer Transparent Top Electrode for Solution Processed Perovskite/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Four Terminal Tandem Solar Cells, ACS Nano, s.7714-7721, 2015, saatavilla: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03189>
- [24] Philipp Löper et. al;Organic–inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 17, s. 1619–1629, 2015, saatavilla: 10.1039/c4cp03788j
- [25] Armi Tiihonen, Lifetime analysis of dye and perovskite solar cells, Väitöskirja, Aalto Yliopisto, 96 sivua, 2018
- [26] Frank Dimroth et al., Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells, IEEE, vol. 6, 2016, saatavilla: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/7342876>
- [27] Esko Ala-Myllymäki, Tulevaisuuden energiatehokas tehdas, Oy Merinova Ab, 2017, saatavilla: <https://www.merinova.fi/wp-content/uploads/2019/04/Tulevaisuuden-energiatehokas-tehdas.pdf>
- [28] Natalya V. Yastrebova, High-Efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential, Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, 04/2007, saatavilla: <http://sunlab.eecs.uottawa.ca/wp-content/uploads/2014/pdf/HiEfficMjSc-CurrStatusFuturePotential.pdf>
- [29] The Material System, Verkkosivu, Quantum Photovoltaics Group, Imperial College London, 2018, saatavilla: <http://docs.solcore.solar/en/master/Systems/Materials.html>
- [30] Lauri Hytönen, Heat management in high-efficiency photovoltaics, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2018, 72 s.

- [31] Riku Isoaho et al., Photovoltaic properties of low-bandgap (0.7–0.9) lattice-matched GaInNAsSb solar junctions grown by molecular beam epitaxy on GaAs, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 195, s.198-203, 06/2019, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.030>
- [32] A. Antonini et al., Contact grid optimization methodology for front contact concentration solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 80, 10/2003, s. 155-166, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.07.001>
- [33] Chris Woodford, Fresnel Lenses, *Verkkosivu*, 27.11.2018, viitattu 2.10.2019, saatavilla: <https://www.explainthatstuff.com/fresnel-lenses.html>
- [34] A Guide to Lightning, *Verkkosivu*, päivitetty 05/2019, Viitattu 2.10.2019, saatavilla: <http://www.stagelightingguide.co.uk/>
- [35] Daniel Chemisana, Building integrated concentrating photovoltaics: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 15, s. 603-611, 01/2011, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.017>
- [36] Eduard Oliva et al., GaInP/AlGaAs Metal-Wrap_Through Tandem Concentrator Solar Cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10/2016, saatavilla: <https://doi.org/10.1002/pip.2844>
- [37] A.Luque, S.Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley, 2nd ed., 2011, 1132 s.
- [38] Matthew Lumb, Sending CPV Into Space, *Compound Semiconductor*, päivitetty 20/12/2018, saatavilla: https://compoundsemiconductor.net/article/106548/Sending_CPV_Into_Space/feature
- [39] Kelsey A.W. Horowitz et al., A Bottom-up Cost Analysis of a High Concentration PV Module, *National renewable energy laboratory*, 04/2015, saatavilla: <https://www.nrel.gov/docs/fy15osti/63947.pdf>
- [40] P. Morvillo, E. Bobeico, F. Formisano & F. Roca, Influence of metal grid patterns on the performance of silicon solar cells at different illumination levels, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 159-160, 03/2009, s. 318-321, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.004>
- [41] Hwen-Fen Hong, Tsung-Shiew Huang & Yen-Yen Chen, Influence of metal grid spacing on the conversion efficiency of concentration solar cell at different illumination levels, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 188, 10/2014, s. 43-47, saatavilla: 10.1016/j.mseb.2014.05.011
- [42] RapidTables, Electrical Resistance, viitattu 2.10.2019, saatavilla: <https://www.rapidtables.com/electric/Resistance.html>
- [43] Solar cell busbar: 3BB, 5BB or 0BB?, *Verkkosivu*, Niclas D. Weimar, SinoVoltaics, 13.6.2016, viitattu 2.10.2019, saatavilla: <https://sinovoltaics.com/technology/solar-cell-busbar-3bb-5bb-or-0bb/>
- [44] Tugce Ataser et al., Developing of dual junction GaInP/GaAs solar cell devices: effects of different metal contacts, *Opt Quant Electron*, 02/2018, saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1546-5>

- [45] Joel Salmi, Metalloinnin erikoiskysymyksiä, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2014, 46 s.
- [46] Hamdi Abdi & Mohammad Salehimaleh, Ohmic Loss, Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing, ScienceDirect, 2015
- [47] Ali Checknane et al., Minimization of the effect of the collecting grid in a solar cell based silicon, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 87, 05/2005, s.557-565, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.038>
- [48] F. Djeflal, T. Bendib, D. Arar & Z. Dibi, An optimized metal grid design to improve the solar cell performance under solar concentration using multiobjective computation, Materials Science and Engineering: B, vol. 178, 05/2013, s. 574-579, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.11.006>
- [49] Busbars: A solar panel necessity of hindrance, Verkkosivu, Kelly Pickerel, Solar Power World, 9.5.2016, viitattu 2.10.2019, saatavilla: <https://www.solarpowerworldonline.com/2016/05/busbars-solar-panel-necessity-or-hindrance/>
- [50] P. Papet et al., Effective Efficiency of Busbarless solar cells, Meyer Burger, saatavilla: http://www.metallizationworkshop.info/fileadmin/layout/images/Konstanz-2017/MWS2017/VI_2_Papet.pdf
- [51] T. Söderström et al., SmartWire Connection Technology, Meyer Burger, saatavilla: http://www.hanplast.com/files/upload_files/white-paper-swct.pdf
- [52] Thorsten Dullweber et al., Present status and future perspectives of bifacial PERC+ solar cells and modules, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57, saatavilla: <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.57.08RA01>
- [53] A. Lorenz et al., Flexo-printed Busbarless Solar Cells for Multiwire Interconnection, Energy Procedia, vol. 98, 11/2016, s.46-60, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.080>
- [54] Classification of Cleanrooms and Cleanroom Standards, ISO standardi, saatavilla: https://www.mssl.ucl.ac.uk/www_cleanroom/cleanroom/cr_standards.html#iso_s
- [55] Christian Koch & Titus J. Rinke, Photolithography, Basics of Microstructuring, Siegl Druck & Medien GmbH & Co., 2017, 205 s.
- [56] Marianna Raappana, Wet etching of dilute nitride and antimonide semiconductors for solar cells, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2015
- [57] Pirjo Leinonen, Techniques for Semiconductor Laser Processing, Väitöskirja, julkaisu 696, 2007
- [58] Solar Cell Operation, PV Education, Verkkosivu, 2019, viitattu 2.10.2019, saatavilla: <https://www.pveducation.org/>
- [59] Eyad Abdur-Rahman et al., Effect of Isopropyl Alcohol Concentration and Etching Time on Wet Chemical Anisotropic Etching of Low-Resistivity Crystalline Silicon Wafer, International Journal of Analytical Chemistry, 07/2017, saatavilla: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5554996/>

- [60] J.H.Wang, Surface preparation techniques for biomedical applications, Coatings for Biomedical applications, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2012, s. 143-175, saatavilla: <https://doi.org/10.1533/9780857093677.1.143>
- [61] Vinodh Shanmugam et al., Analysis of Fine-Line Screen and Stencil-Printed Metal Contacts for Silicon Wafer Solar Cells, IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 5, 2015, saatavilla: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/7010917>
- [62] Vinodh Shanmugam et al., Analysis of Fine-Line Screen and Stencil-Printed Metal Contacts for Silicon Wafer Solar Cells, IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 5, 2015, saatavilla: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/7010917>
- [63] Atteq ur Rehman & Soo Hong Lee, Review of the Potential of the Ni/Cu Plating Technique for Crystalline Silicon Solar Cells, Materials, vol. 7, 02/2014, saatavilla: 10.3390/ma7021318
- [64] J. Martín-Palma, Aklesh Lakhtakia, Vapor-Deposition Techniques, Engineered Biomimicry, 2013, saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/thermal-evaporation>
- [65] Harsha, K. S. S, Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films, Elsevier, Iso-Britannia, 2006, s. 400
- [66] Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD), Oxford Instruments, Verkkosivu, viitattu 2.10.2019, saatavilla: https://plasma.oxinst.com/campaigns/technology/pecvd?gclid=EAlaIQobChMlocuPhtCv5QIVRpSyCh0DfwkUEAAYASAAEgJ6HfD_BwE
- [67] Blayne M. Phillips & Peng Jiang, Biomimetic Antireflection Surfaces, Engineered Biomimicry, s. 305-311, 2013, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00012-X>
- [68] Atteq ur Rehman et al., Improved adhesion of Ni/Cu/Ag plated contacts with thermally formed nickel silicon interface for C-Si solar cells, Materials Letters, vol. 161, s. 181-184, 12/2015, saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.063>
- [69] Aki Korpela, Luentomateriaali, Aurinkosähkön perusteet, Sähkömagnetiikka, Tampereen teknillinen yliopisto, 2013
- [70] Toivo Lepistö, Pyyhkäisyelektronimikroskopia ja Mikroanalysointi, Juvenes Print Suomen Yliopistopaino, 2016, 303 s.
- [71] Scanning electron microscopy, Beam/Specimen interactions, Verkkosivu, MyScope Microscopy training, viitattu 2.10.2019, saatavilla: https://myscope.training/#/SEMlevel_2_9
- [72] Joseph Goldstein, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Kluwer, 3rd ed., 2003, 689 s.
- [73] E. Calle et al., Interdigitated back contacted c-Si(p) solar cells with photovoltaic efficiencies beyond 22%, IEEE, 04/2017, saatavilla: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7905230>